



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea in Ingegneria Biomedica

A.a. 2021/2022

Sessione di Laurea Marzo/Aprile 2022

**Caratterizzazione di resine e
cementi compositi per
applicazioni odontoiatriche**

Relatore:

Angelini Emma Paola Maria Virginia

Candidato:

Michele Maccioni

Correlatore:

Sabrina Grassini

ABSTRACT

La continua evoluzione di materiali compositi ha portato allo sviluppo di una nuova tipologia di resine e cementi per applicazioni odontoiatriche. Tra i molti prodotti disponibili in commercio, tali materiali compositi hanno richiamato particolare attenzione, data la possibilità di applicarli in strati dallo spessore massimo di 4 mm. Oltre al risparmio di tempo clinicamente rilevante, il particolare posizionamento del materiale può prevenire la formazione di vuoti e la contaminazione da agenti esterni, che potrebbe insorgere fra gli strati, portando a una migliore compattazione. Tuttavia, l'utilizzo di questi nuovi materiali compositi ha sollevato preoccupazioni in relazione al processo di polimerizzazione e al grado di conversione ottenuto.

Un adeguato grado di conversione risulta clinicamente significativo perché può influenzare diverse proprietà fisiche del materiale, come il modulo elastico, la durezza, la stabilità dimensionale e la biocompatibilità. Inoltre, un alto grado di conversione presuppone la presenza di molecole polimeriche di dimensione maggiore, che portano a migliori proprietà fisiche e a minori percentuali di monomeri liberi all'interno del materiale. Questi ultimi potrebbero causare fenomeni di lisciviazione, citotossicità e geno tossicità. I materiali compositi convenzionali raggiungono solitamente un grado di conversione di circa il 50-75%. In letteratura una percentuale del 55% è ritenuta sufficiente dal punto di vista clinico; infatti, il grado di polimerizzazione potrebbe variare in funzione dello spessore con cui il materiale viene applicato, per cui è utile valutarne l'andamento al variare della profondità.

In questo contesto, il presente lavoro di tesi ha lo scopo di investigare il grado di conversione di alcuni dei nuovi materiali compositi disponibili in commercio. In particolare, quattro tipologie di resine (3M Filtek BulkFill, Venus Pearl, Tetric Evo Power Flow, Tetric Evo Power Fill) e una tipologia di cemento (G-Cem one) sono stati studiati per valutare il grado di conversione in funzione dello spessore e del posizionamento sulla superficie dentale. La caratterizzazione è stata eseguita tramite la tecnica di spettroscopia Raman, che permette di valutare il grado di conversione sulla base del cambiamento di intensità dei picchi caratteristici dei

legami vinilici e aromatici. La tecnica non invasiva può essere applicata sui campioni in-vivo e in-vitro, senza la necessità di una particolare preparazione del campione. Lo studio ha dimostrato che questi materiali innovativi raggiungono un adeguato livello di polimerizzazione, confermando la loro efficacia in campo odontoiatrico.

The continuous evolution of composite materials has led to the development of a new typology of resins and cements for dental applications. Among the numerous products available on the market, these composite materials have attracted particular attention, due to their possible application in layers with a maximum thickness of 4 mm. In addition to the clinically relevant time savings, this kind of application can prevent the formation of voids and contamination from external agents, which could arise between the layers, leading to better compaction. On the other hand, the use of these new composite materials has raised concerns regarding the polymerization process and the degree of conversion that can be obtained.

An adequate degree of conversion is clinically significant because it can affect various physical properties of the material, such as elastic modulus, hardness, dimensional stability, and biocompatibility. Furthermore, a high degree of conversion implies the presence of polymeric molecules of larger size, which lead to better physical properties and lower percentages of free monomers within the material. This latter issue could cause leaching, cytotoxicity, and genotoxicity phenomena. Conventional composite materials usually achieve a conversion rate of approximately 50-75%. However, in the literature a percentage of 55% is considered sufficient from a clinical point of view. It is worth noticing that the degree of polymerization may vary depending on the thickness of the material application. Therefore, it is fundamental to evaluate the degree of conversion as a function of depth.

In this context, the present dissertation aims to investigate the degree of conversion of some of the new composite materials available on the market. Four types of resins (3M Filtek BulkFill, Venus Pearl, Tetric Evo Power Flow, Tetric Evo Power Fill) and one type of cement (G-Cem one) were studied to evaluate the degree of conversion as a function of thickness and positioning on the tooth surface. The characterization was performed using the Raman spectroscopy technique, which allows to evaluate the degree of conversion based on the change in intensity of the characteristic peaks of the vinyl and aromatic bonds. This non-

invasive technique can be applied to in-vivo and in-vitro samples, without the need for sample preparation. This study has shown that these innovative materials reach an adequate level of polymerization, confirming their potential in the dental field.

SOMMARIO

1	INTRODUZIONE.....	7
1.1	Prefazione	7
1.2	Cementi e resine per applicazioni in odontoiatria	8
1.3	Il grado di conversione.....	10
1.4	Spettroscopia Raman	19
2	MATERIALI INVESTIGATI E METODI UTILIZZATI.....	25
2.1	Resine.....	25
2.2	Cementi.....	29
2.3	Analisi di Spettroscopia Raman	29
3	ANALISI E RISULTATI	32
3.1	Resine.....	32
3.1.1	3M filtek bulkfill	33
3.1.2	Venus Pearl	49
3.1.3	Tetric Evo Power Flow	56
3.1.4	Tetric Evo Power Fill.....	63
3.2	Cementi.....	71
3.2.1	G-Cem One.....	72
4	DISCUSSIONE E CONCLUSIONI.....	89
5	BIBLIOGRAFIA	93

1 INTRODUZIONE

1.1 Prefazione

Nell'ambito delle applicazioni odontoiatriche, negli ultimi decenni una nuova tipologia di materiali compositi sta diventando sempre più diffusa. Si tratta di prodotti che, se applicati in modo corretto, possono assicurare ottime prestazioni nel lungo periodo, sia per interventi sui denti anteriori che posteriori.

Solitamente i materiali convenzionali vengono applicati in strati dallo spessore massimo di 2 mm, ma questa nuova tipologia di resine riesce a garantire il raggiungimento di un grado di polimerizzazione adeguato fino ad uno spessore di 4 mm.

Per assicurare il successo clinico degli interventi realizzati, utilizzando questa nuova tipologia di compositi è di fondamentale importanza che sia raggiunto un adeguato grado di polimerizzazione (1). Infatti, il grado di polimerizzazione influenza molte delle proprietà meccaniche dei materiali, come la durezza, il modulo elastico e la contrazione del volume. Per questo è determinante valutare i fattori che influenzano il grado di conversione e il modo in cui questo varia in relazione alla procedura di applicazione sulla superficie dentale.

Per lo studio del grado di polimerizzazione di questi materiali si possono utilizzare varie tecniche. Tra queste, la spettroscopia Raman si è dimostrata particolarmente utile per studi condotti sia in-vivo che in-vitro. Inoltre, questa tecnica può essere utilizzata direttamente sulla superficie del materiale investigato, senza necessità di specifici pretrattamenti della superficie e senza danneggiare il campione studiato (2, 3).

Il principale scopo di questo lavoro di tesi è quello di investigare il grado di conversione di alcuni dei nuovi materiali compositi disponibili in commercio. In particolare, quattro tipologie di resine (3M Filtek BulkFill, Venus Pearl, Tetric Evo Power Flow, Tetric Evo Power Fill) e una tipologia di cemento (G-Cem one) sono stati studiati per valutare il grado di conversione in funzione dello spessore e del posizionamento sulla superficie dentale.

La tesi è articolata nel seguente modo: il Capitolo 1 presenta una panoramica dei materiali investigati, delle loro proprietà e applicazioni. Inoltre, tratta le tecniche di spettroscopia, evidenziandone i vantaggi e la loro applicabilità in ambito odontoiatrico. Il Capitolo 2 presenta nello specifico i materiali e i metodi impiegati, mentre il Capitolo 3 illustra e commenta i risultati ottenuti. Infine, nel Capitolo 4 vengono discussi i risultati e le principali conclusioni relative a questo studio.

1.2 Cementi e resine per applicazioni in odontoiatria

I cementi a base acquosa, ad esempio il fosfato di zinco, hanno rappresentato la prima scelta in tema di restauro dentale (4). Una reazione acido-base avviene quando la polvere di ossido di zinco e un liquido contenente eugenolo vengono miscelati portando alla formazione di un chelato di fosfato di zinco (5). Anche i cementi vetro ionomerici, che sono altri cementi a base acquosa, subiscono una reazione acido-base in cui il vetro al fluoro alluminosilicato di calcio viene portato a contatto con un acido poliacrilico formando un idrogel. Alcuni cementi vetro ionomerici vengono modificati con monomeri di resina in modo tale da migliorarne le proprietà meccaniche (4). I cementi a base acquosa sono ancora in uso, ma il loro utilizzo dovrebbe essere limitato alla cementazione di materiali a alta resistenza come metalli fusi, restauri in metalloceramica e alla ceramica policristallina (4, 6).

I cementi a base di resina sono materiali compositi costituiti principalmente da una matrice di resina organica, particelle di riempitivo e monomeri adesivi. La loro composizione è simile a quella utilizzata per i restauri dentali, ma la viscosità, la distribuzione di riempitivo e il contenuto di iniziatore vengono regolati in modo da ottenere un sottile strato di cemento e un tempo di manipolazione ottimale (4). La matrice resinosa è composta da monomeri, il più delle volte monomeri di metacrilato come il bisfenolo-A glicildimetacrilato (bis-GMA), dimetacrilato di bisfenolo-A etossilato (bis-EMA) o dimetacrilato di uretano (UDMA), in ragione della loro elevata resistenza e del basso ritiro da polimerizzazione. Altri monomeri, come il trietilenglicole dimetacrilato (TEGDMA), vengono aggiunti per modificare il grado di conversione (7,8). I monomeri nella matrice resinosa sono responsabili

della coesione dei componenti compositi, ma il loro ritiro durante la polimerizzazione influisce sulle proprietà meccaniche e sulla sigillatura ai margini (9). Inoltre, i monomeri adesivi, come il 10-metacrilossi- decil- diidrogeno-fosfato (MDP) e anidride trimellitica 4-metacrilossietile (4-META), vengono aggiunti ai cementi resinosi per la loro capacità di aderire a idrossiapatite e zirconia (2,4). I riempitivi sono quarzo inorganico, particelle di vetro o ceramica ricoperte da un agente di accoppiamento che favorisce il legame alla matrice di resina organica. Il contenuto di riempitivo è del 30-70 % del volume totale del cemento e ne influenza la viscosità e la capacità di penetrazione all'interno delle irregolarità della superficie del supporto (10). Dimensione, forma e distribuzione delle particelle variano notevolmente e influenzano proprietà come la resistenza a flessione e la tenacità a frattura dei cementi (11).

I cementi resinosi polimerizzano per polimerizzazione radicalica e sono disponibili in versione foto polimerizzabile e in modalità combinate di fotopolimerizzazione e polimerizzazione chimica, a seconda degli iniziatori utilizzati (4,12). In cementi esclusivamente foto polimerizzabili, i radicali liberi vengono generati attraverso l'attivazione mediante la luce di canforchinone e ammine alifatiche in modo da formare un polimero densamente reticolato (12). I cementi foto polimerizzabili vengono utilizzati solo per la cementazione di restauri con uno spessore fino a 1 mm a causa della loro dipendenza dalla transizione luminosa per un alto grado di conversione. Per restauri dentali più spessi, si consigliano cementi con modalità di polimerizzazione duale. Questi ultimi hanno un auto-attivatore di polimerizzazione, il perossido di benzoile, aggiunto alla parte catalizzatrice del cemento, che subisce una reazione chimica con ammine terziarie, oltre che con iniziatori foto polimerizzabili. Il grado di conversione dei cementi a polimerizzazione duale aumenta quando vengono applicate entrambe le modalità di polimerizzazione (4,12).

La missione principale dell'odontoiatria restaurativa è ricostruire le microfessure dentali, ovvero le piccole lacune e le carie che rimangono dopo aver applicato un trattamento per l'eliminazione della carie dentale. Dopo che il dentista rimuove le carie, sarà necessario andare a coprire questa lacuna utilizzando, ad esempio

una resina dentale. Il riempimento di queste cavità causate dalla carie viene effettuato con composti e amalgame che colmano il vuoto che è stato lasciato nella mola. Attualmente, vengono utilizzati principalmente materiali compositi e porcellana, anche se rimangono ancora otturazioni in amalgama d'argento residue. Una delle patologie più rilevate nei controlli dentistici preventivi periodici sono le carie e una volta che il dentista trova una carie in una revisione, inizia il trattamento che terminerà con la pratica di otturazione (13,14,15).

1.3 Il grado di conversione

La ricerca del materiale da restauro dentale ideale, che presenti proprietà fisiche e meccaniche appropriate e un'estetica eccellente, ha portato allo sviluppo di compositi foto polimerizzabili.

I materiali compositi da restauro possono adattarsi a un'ampia gamma di applicazioni sia per restauri anteriori che posteriori. Tuttavia, hanno uno svantaggio importante. Infatti, polimerizzano fino a una certa profondità, che varia con la penetrazione del fascio di luce all'interno del materiale, con tempo di irradiazione differente e a seconda del tipo di composito analizzato (1,2) Di conseguenza, alcune parti del restauro possono essere scarsamente polimerizzate, portando le proprietà fisiche e biologiche a esserne notevolmente influenzate.

Per la caratterizzazione della profondità del trattamento di polimerizzazione all'interno del materiale ci si basa solitamente sulla valutazione di parametri quali: composizione del materiale, tonalità del materiale e intensità della fonte luminosa. Questi parametri sono studiati utilizzando metodi differenti.

Il primo metodo si basa sulla misurazione della micro-durezza del campione a profondità variabili, permettendo una valutazione indiretta delle resine composite attivate dalla luce. In questo caso, la profondità di polimerizzazione è definita come il livello al quale il valore di durezza è equivalente a almeno il 90% della durezza sulla superficie irradiata del composito (16).

Altri ricercatori hanno preferito il test di "rimozione" (16,20) nel quale si raschia il materiale morbido e non polimerizzato dal fondo di un campione polimerizzato per misurare la profondità del materiale restante.

Anche la microscopia ottica è stata impiegata per valutare la profondità di polimerizzazione (21). Questo metodo permette di rilevare il cambiamento di traslucenza delle resine composite foto polimerizzate e la determinazione della giunzione tra resina polimerizzata e non polimerizzata all'interno di un campione. In questo caso, la profondità di polimerizzazione è definita come la distanza tra la giunzione e la parte superiore polimerizzata.

Il quarto metodo, relativo ai metodi vibrazionali, quali la spettroscopia infrarossa (FTIR) (22,23) e la spettroscopia Raman (24,25), oggetto del mio studio sperimentale offre un approccio diretto per la determinazione della profondità di polimerizzazione. Infatti, per quanto riguarda i materiali a base di metacrilato queste tecniche consentono la valutazione del grado di conversione (cioè la percentuale di funzioni viniliche convertite in funzioni alifatiche), confrontando la banda dello spettro a 1640 cm^{-1} (stretching mode del doppio legame carbonio-carbonio) con quella a 1610 cm^{-1} (banda aromatica del doppio legame carbonio-carbonio).

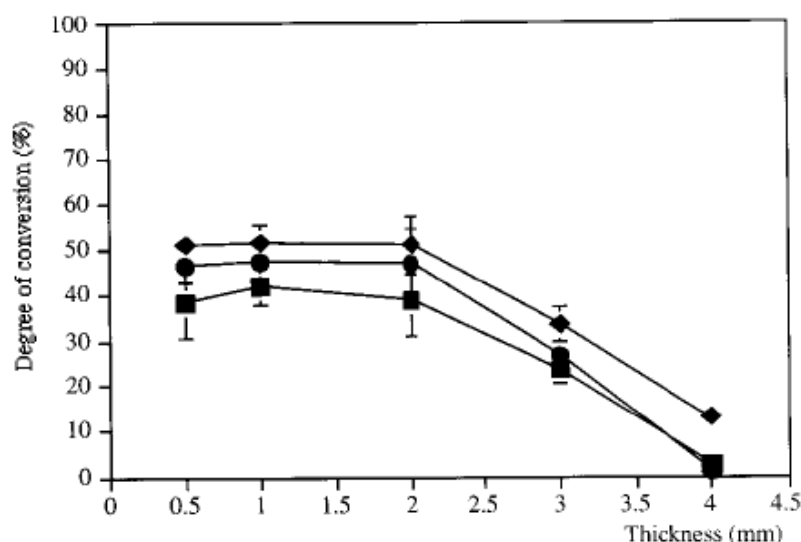


Fig.1.1 Grado di conversione calcolato dal rapporto fra le bande a 1640 cm^{-1} e a 1610 cm^{-1} osservate nello spettro Raman. I valori si riferiscono all'altezza dei picchi (●) con o senza (◆) deconvoluzione, o all'area in seguito alla deconvoluzione(■). (fonte:3)

Considerando i legami C=C e C=O presenti nei monomeri in metacrilato si è cercato di eseguire deconvoluzioni sugli spettri Raman dei campioni irradiati. I picchi ottenuti sono stati modellati mediante funzioni Lorentziane e il grado di conversione calcolato utilizzando il rapporto fra le aree risulta inferiore rispetto a quello ottenuto calcolando il rapporto fra le altezze dei picchi con o senza deconvoluzione come è possibile osservare in figura 1.1.

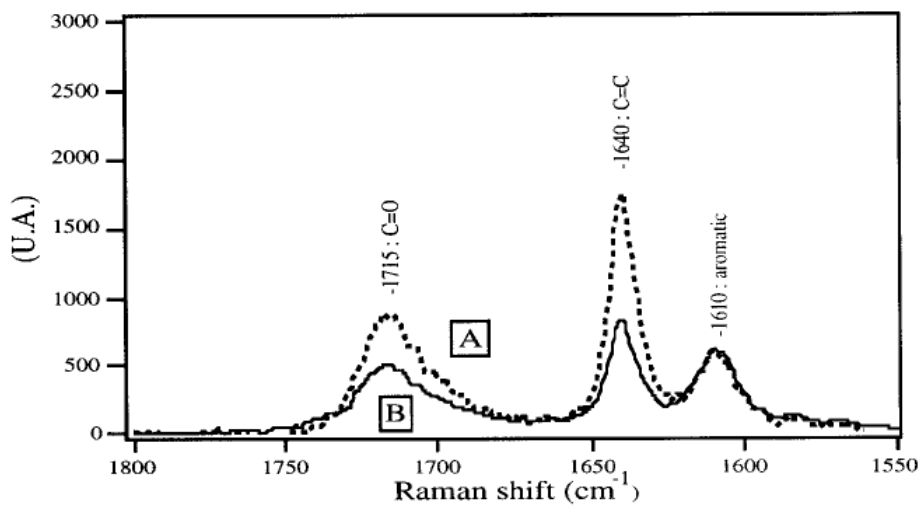


Fig.1.2 Spettri Raman tipici di un composito resinoso non polimerizzato (A) e polimerizzato (B).

(fonte:3)

Questo risultato non è sorprendente, perché come si può notare in figura 1.2 l'area sottostante il picco di stretching C=O a 1715 cm⁻¹ cambia in seguito al processo di polimerizzazione. Questo fatto influenza la localizzazione della "base line", andando a esercitare un'influenza maggiore sull'area relativa allo stretching mode del legame C=C rispetto a quella del picco di riferimento a 1610 cm⁻¹. Per questo motivo, risulta preferibile andare a determinare il grado di conversione utilizzando il rapporto fra le altezze piuttosto che il rapporto fra le aree (26,27).

La continua evoluzione dei compositi in resina dentale ha condotto allo sviluppo di materiali compositi bulk-fill di nuova generazione. In un'ampia varietà di materiali commerciali, questi compositi hanno richiamato particolare attenzione in ragione del posizionamento di strati spessi fino a 4 mm. Oltre al risparmio di tempo clinicamente rilevante, questo posizionamento può prevenire

l'incorporazione dei vuoti e la contaminazione tra gli strati, garantendo un riempimento più compatto. Questa caratteristica è ottenuta seguendo diverse strategie, per esempio aumentando la traslucenza del materiale utilizzando macrofiller, introducendo particelle con basso modulo elastico, modificando la composizione della resina, o usando sistemi alternativi di foto iniziatori. Inoltre, il minore intrappolamento di aria potrebbe migliorare il grado di conversione (DC) grazie a una diminuzione dell'inibizione dell'ossigeno. Tuttavia, tale posizionamento suscita qualche preoccupazione relativamente alla profondità di polimerizzazione e all'effetto di un alto volume di materiale in contrazione.

È stato dimostrato che il posizionamento in strati obliqui incrementali produce meno stress da contrazione perché i singoli strati hanno una maggiore superficie non legata, riducendo così virtualmente il fattore di configurazione di un singolo strato. Inoltre, il DC dei compositi convenzionali diminuisce rapidamente a profondità superiori a 2-3 mm a causa dell'attenuazione della luce e all'insufficiente attivazione del sistema di foto iniziatori.

Un'adeguata profondità di polimerizzazione, una ridotta deflessione cuspidale rispetto ai compositi convenzionali e una buona integrità marginale sono state dimostrate per alcuni di questi compositi. Un grado di conversione adeguato è clinicamente significativo perché influisce virtualmente su ogni proprietà fisica: forza, durezza, modulo elastico, stabilità dimensionale, solubilità, assorbimento dell'acqua, stabilità del colore e biocompatibilità. Inoltre, un maggior DC implica molecole polimeriche che portano allo sviluppo di migliori proprietà fisiche e minori percentuali di monomero libero che può filtrare dal restauro e esercitare effetti citotossici e genotossici. Poiché la luce di polimerizzazione è attenuata dall'assorbimento e dalla dispersione, a profondità crescente si formano meno radicali liberi per avviare i processi di polimerizzazione.

Il problema appena citato riguarda la "profondità di polimerizzazione", la quale si riferisce a uno strato di spessore adeguatamente polimerizzato, mentre rimane poco chiaro come definire una polimerizzazione "adeguata". Per comodità, un valore adeguato è stato determinato a una profondità alla quale il valore di micro-durezza risulta uguale al valore di polimerizzazione in superficie moltiplicato per

0,8 (28). La definizione di trattamento "adeguato" è stata messa in discussione da alcuni ricercatori che propongono altri metodi per la determinazione della profondità di polimerizzazione, per esempio il metodo classico ISO 4049 tuttora utilizzato, sebbene sovrastimi la profondità di polimerizzazione dei compositi bulk-fill.

I materiali compositi convenzionali raggiungono solitamente un grado di conversione intorno al 50%-75%. Per i materiali bulk-fill, vengono invece riportati valori di DC che vanno dal 50% al 79% anche se alcuni autori ritengono necessario un DC del 55% come valore minimo per il successo clinico. Il grado di conversione stesso è un utile predittore delle proprietà fisiche e meccaniche di un restauro, così come della sua biocompatibilità.

Dalle analisi effettuate in letteratura è stato determinato il DC di compositi solidi e fluidi bulk-fill e si è indagato sulle variazioni di DC in superficie e a quattro profondità clinicamente rilevanti, usando compositi convenzionali come parametro di controllo (1). Il grado di conversione è stato determinato utilizzando la trasformata di Fourier-Raman (FT-Raman) immediatamente dopo la polimerizzazione e dopo 24 ore di stoccaggio al buio a 37°C. Partendo dalle seguenti ipotesi:

1. Non c'è differenza tra i valori di DC a trattamento di polimerizzazione ultimato entro e oltre le 24 ore.
2. Non c'è differenza nei valori di DC alle diverse profondità per un dato materiale
3. Non c'è differenza nei valori DC tra i vari materiali a una data profondità.

Table 1: Manufacturers' Information About the Composite Materials Used				
Type	Composite Material (Manufacturer)	Shade/Lot (expiration date)	Composition	Filler Amount, wt%/vol%
Conventional solid	GrandioSO (VOCO, Cuxhaven, Germany)	A2/1222126 (2014/11)	Inorganic fillers in a methacrylate matrix (Bis-GMA, TEGDMA)	89/73
Conventional flowable	X-Flow (Dentsply, York, PA, USA)	A2/1206001145 (2014/05)	Sr-Al-Na-F-P silicate glass, difunctional and multifunctional acrylate and methacrylate resins, diethylene glycol dimethacrylate, highly dispersed silicon dioxide, ultraviolet (UV) stabilizer, ethyl-4-dimethylaminobenzoate, camphorquinone, butylated hydroxy toluene, iron pigments, titanium dioxide	60/38
Bulk-fill solid	Tetric EvoCeram Bulk Fill IVA (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)	IVA/P82299 (2015/12)	Dimethacrylates: Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, barium glass, ytterbium trifluoride, mixed oxide and prepolymer; additives, catalysts, stabilizers, pigments	81/61
	Tetric EvoCeram Bulk Fill IVB (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)	IVB/R77065 (2016/10)		
	Quixfil (Dentsply, York, PA, USA)	Universal/121200233 (2014/05)	UDMA, TEGDMA, dimethacrylate and trimethacrylate resins, carboxylic acid modified dimethacrylate resin, butylated hydroxy toluene (BHT), UV stabilizer, camphorquinone, ethyl-4-dimethylaminobenzoate, silanated strontium aluminum sodium fluoride phosphate silicate glass	86/66
	X-tra fil (VOCO, Cuxhaven, Germany)	U/1311472 (2015/03)	Inorganic filler in a methacrylate matrix (Bis-GMA, UDMA, TEGDMA)	86/70
Bulk-fill flowable	Venus Bulk Fill (Heraeus Kulzer, Hanau, Germany)	Universal/010030 (2014/07)	Multifunctional methacrylate monomers (UDMA, EBADMA), Ba-Al-F silicate glass, YbF ₃ , SiO ₂	65/38
	X-tra Base (VOCO, Cuxhaven, Germany)	Universal/1310503 (2015/06)	Inorganic fillers in a methacrylate matrix (aliphatic dimethacrylate)	75/61
	SDR (Dentsply, York, PA, USA)	Universal/1301001101 (2014/12)	Ba-Al-F-B silicate glass, Sr-Al-F silicate glass, modified UDMA, ethoxylated bisphenol A dimethacrylate (EBPADMA), TEGDMA, camphorquinone, photoinitiator, BHT, UV stabilizer, titanium dioxide, iron oxide pigments, fluorescing agent	68/45
	Filtek Bulk Fill (3M ESPE, Saint Paul, MN, USA)	A3/N502066 (2016/02)	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA, Procrilat resin, ytterbium trifluoride, zirconia/silica	65/43

Abbreviations: Bis-EMA/EBADMA: ethoxylated bisphenol-A-dimethacrylate; Bis-GMA: bisphenol-A-glycidylmethacrylate; TEGDMA: triethylene glycol dimethacrylate; UDMA: urethane dimethacrylate.

Tab.1 Lista dei materiali compositi analizzati (fonte:1)

I materiali compositi utilizzati da Par et. al sono elencati nella tabella 1.1. I compositi convenzionali Grandio SO (VOCO, Cuxhaven, Germania) e X-Flow (Dentsply, York, PA, USA) sono stati usati come controlli per i compositi solidi e fluidi bulk-fill, rispettivamente.

Il calcolo del DC è stato eseguito confrontando il cambiamento relativo della banda a 1640 cm⁻¹, che rappresenta lo “stretching mode” del legame C=C a una banda di riferimento prima e dopo la polimerizzazione. Per GrandioSO, Tetric EvoCeram Bulk Fill, Quixfil, Xtrafil, Venus Bulk Fill, X-tra Base e Filtek Bulk Fill, la banda C=C aromatica a 1610 cm⁻¹ è stata presa come riferimento. A causa della mancanza della modalità di stretching del legame C=C nel caso di SDR e X-Flow, vengono

considerate rispettivamente le bande di riferimento a 1600 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} (C-H stretching mode).

$$DC = 1 - \frac{R_{POLYMERIZED}}{R_{UNPOLYMERIZED}}$$

Con $R_{POLYMERIZED}$ si intende la banda a 1640 cm^{-1} e $R_{UNPOLYMERIZED}$ si intende la banda a 1610 cm^{-1} (1,29,30,31,32).

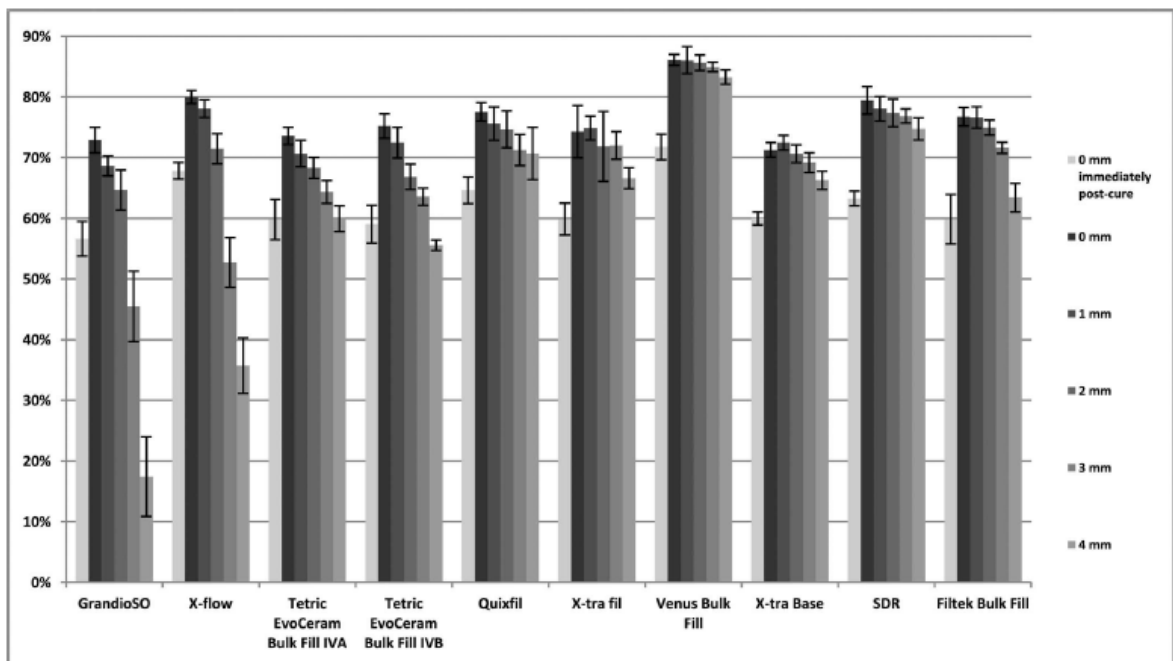


Fig.1.3 Valori medi del grado di conversione per i diversi materiali (fonte:1)

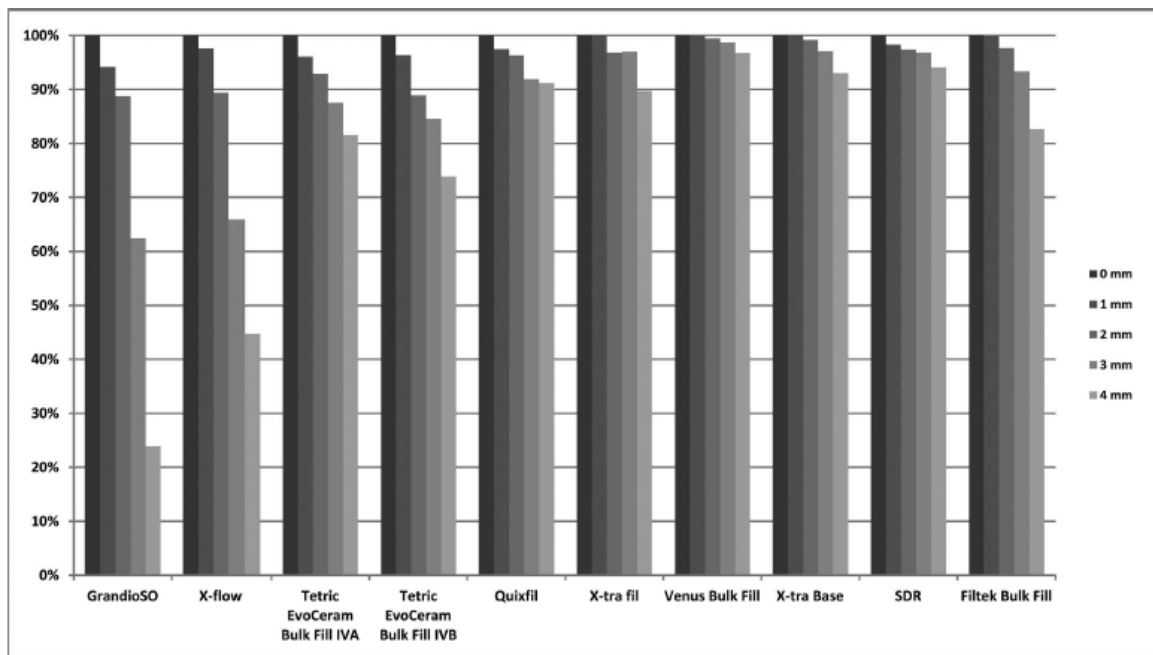


Fig.1.4 Andamento del grado di conversione a diverse profondità (fonte:1)

Osservando le figure 1.3 e 1.4 si evince che la prima ipotesi è stata respinta, poiché c'è un sostanziale aumento post-trattamento nei valori di DC sulla superficie dei campioni analizzati (0 mm). La polimerizzazione è più pronunciata nei campioni che presentavano inizialmente un più basso grado di conversione. Questo sta a significare che nei campioni altamente polimerizzati, i siti reattivi sono immobilizzati all'interno della rete polimerica, mentre nei campioni con un DC più basso, una maggiore quantità di radicali non reagiti permette una maggiore possibilità di entrare in contatto con altre specie reattive.

Da un punto di vista clinico, un valore di DC post-polimerizzazione piuttosto elevato implica il fatto che i restauri dentali non sviluppino le loro proprietà meccaniche a seguito della polimerizzazione. Andando avanti con il processo, le proprietà meccaniche aumentano gradualmente fino a (almeno) 24 ore da fine trattamento di polimerizzazione (1). I risultati di questo studio sottolineano l'importanza della tempistica come fattore che dovrebbe essere preso in considerazione nelle indagini scientifiche relative ai compositi bulk-fill. La valutazione del DC, così come di altre proprietà influenzate dal DC, dovrebbe effettuarsi a tempi standardizzati post polimerizzazione (ad esempio, dopo 24 ore) per garantire la comparabilità con altri studi.

I valori di DC superficiale dei compositi bulk-fill misurati 24 ore dopo la polimerizzazione variano dal 71,3% (X-tra Base) al 86,1% (Venus Bulk Fill), che corrisponde o supera leggermente la gamma di DC precedentemente riportata per i compositi convenzionali e per i compositi bulk-fill. All'interno dello stesso materiale, i valori di DC a 4 mm sono significativamente inferiori a quelli in superficie (0 mm) e a 1 mm per tutti i compositi testati. Quindi, anche la seconda ipotesi è stata respinta. Tuttavia, per la maggior parte dei compositi analizzati, i valori in superficie e quelli a 4 mm si discostano del 10%, il che può essere considerato clinicamente accettabile.

La significatività statistica notata per alcune delle differenze clinicamente trascurabili (pari al 2%-4%) è dovuta a basse deviazioni standard. L'eterogeneità statistica tra le singole profondità risulta più pronunciata in Tetric EvoCeram Bulk Fill IVA e IVB. Nel gruppo di compositi solidi bulk-fill, Tetric EvoCeram Bulk Fill si è dimostrata una più alta diminuzione del grado di conversione in profondità, il che può essere dovuto alla maggiore opacità rispetto ad altri compositi (33).

Anche la terza ipotesi è stata respinta, infatti, confrontando i valori DC alla stessa profondità, l'analisi statistica ha rilevato differenze significative tra alcuni dei materiali testati. In generale, una maggiore eterogeneità statistica è stata osservata a profondità maggiori, comprese fra i 3 mm e i 4 mm. Poiché il DC di un materiale composito dipende da molteplici fattori intrinseci, ci si aspetta di trovare differenze fra i vari materiali, che si accentuano a profondità maggiori a causa della differente attenuazione della luce e efficienza del sistema di foto iniziatori presenti nei vari compositi Bulk-fill.

La resina Venus Bulk Fill ha mostrato i più alti valori di DC e una più bassa diminuzione in profondità rispetto agli altri compositi analizzati. Questo può essere dovuto a un carico di riempimento relativamente basso (38 vol%) e una traslucenza molto alta.

Sebbene Venus Bulk Fill raggiunga valori di DC molto alti, il basso carico di riempitivo può compromettere le proprietà meccaniche. La capacità di carico del restauro in questo caso potrebbe essere migliorata posizionando uno strato

aggiuntivo di 2 mm di composito universale/posteriore sopra il nucleo di Venus Bulk Fill, come raccomandato dal produttore.

Inoltre, la traslucenza del composito gioca un ruolo importante nella diminuzione del DC in profondità. Sulla base delle informazioni del produttore, si può presumere che entrambi le tipologie di resina Tetric EvoCeram Bulk Fill hanno lo stesso sistema di foto iniziatori e la stessa composizione di resina e, differiscono solo per un basso numero di particelle pigmentate che vengono utilizzate per regolare la tonalità. Queste particelle sono responsabili dell'attenuazione della luce e potrebbero influenzare il grado di conversione in profondità.

1.4 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di spettroscopia molecolare che, come la spettroscopia FTIR, sfrutta l'interazione della luce con la materia per ottenere informazioni sulla struttura o sulle caratteristiche di un materiale. Le informazioni fornite dalla spettroscopia Raman si ottengono mediante un processo di diffusione (scattering) della luce, mentre la spettroscopia a infrarossi è basata sull'assorbimento della luce.

Lo spettrometro Raman fornisce informazioni sulle vibrazioni intra e intermolecolari e può consentire di comprendere meglio una reazione chimica. La spettroscopia Raman e la spettroscopia FTIR forniscono entrambe uno spettro caratteristico riguardo alle specifiche vibrazioni di una molecola (una sorta di "impronta digitale molecolare") e sono utili per identificare una sostanza. Inoltre, la spettroscopia Raman può fornire ulteriori informazioni sui modi relativi vibrazionali a frequenze inferiori, e generare vibrazioni che consentono di comprendere meglio la struttura della catena dorsale molecolare e del reticolo cristallino. (2)

Il Principio della spettroscopia Raman

Quando la luce interagisce con le molecole di un gas, di un liquido o di un solido, la maggior parte dei fotoni viene dispersa o diffusa mantenendo la stessa energia dei fotoni incidenti. Questo fenomeno è denominato diffusione elastica o diffusione di Rayleigh. Una quantità molto piccola di questi fotoni, circa 1 fotone su 10 milioni, dopo la diffusione ha una frequenza diversa da quella del fotone incidente. Questo processo è denominato diffusione anelastica, oppure effetto Raman, in onore di Sir C. V. Raman che lo scoprì e per il suo lavoro ricevette nel 1930 il premio Nobel per la fisica.

Da allora, la diffusione Raman è stata utilizzata su una vasta gamma di applicazioni che vanno dalla diagnostica medica alla scienza dei materiali fino all'analisi delle reazioni chimiche. La diffusione Raman consente all'utente di esaminare le caratteristiche vibrazionali specifiche di una molecola e fornisce quindi informazioni sulla sua struttura e su come essa interagisce con le molecole circostanti.

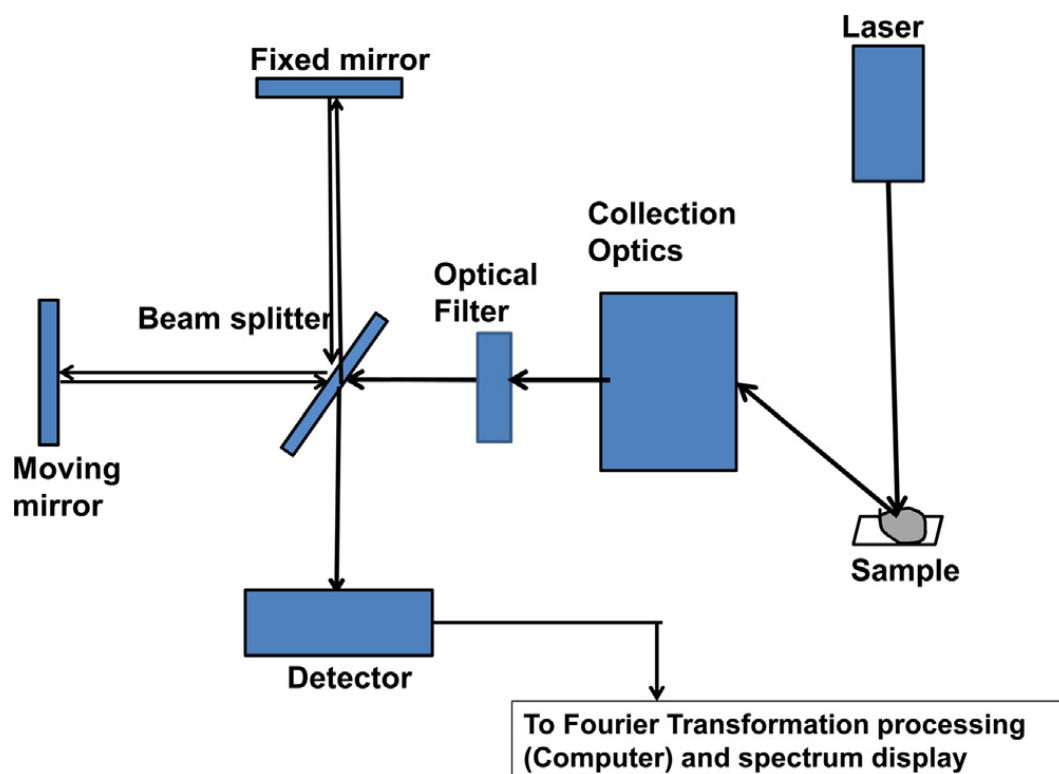


Fig.1.5 Illustrazione relativa alla diffusione Raman, al suo processamento e come viene rilevata.(fonte:2)

Il processo della diffusione Raman

Il processo della diffusione Raman, descritto secondo la meccanica quantistica, consiste in un'interazione dei fotoni con una molecola che può provocare l'eccitazione della molecola stessa a un livello energetico virtuale superiore. Quando la molecola si trova in questo livello energetico superiore possono accadere diverse cose. Una possibilità è che la molecola ricada a un livello energetico vibrazionale diverso da quello iniziale, producendo un fotone con una diversa energia. La differenza tra l'energia del fotone incidente e l'energia del fotone diffuso è denominata Raman shift (o spostamento Raman).

Quando l'energia del fotone diffuso è minore di quella del fotone incidente, il fenomeno prende il nome di diffusione Stokes. Alcune molecole possono trovarsi in uno stato vibrazionale eccitato e, dopo essere salite a un livello energetico virtuale superiore, possono ricadere in un livello energetico finale inferiore a quello corrispondente allo stato eccitato iniziale. Questo tipo di diffusione è denominato anti-Stokes.

Fondamenti della spettroscopia Raman

A differenza della spettroscopia FTIR, che si basa sulle variazioni dei momenti di dipolo, la spettroscopia Raman si basa sulle variazioni nella polarizzabilità dei legami molecolari. L'interazione della luce con una molecola può indurre una deformazione della nube elettronica di quest'ultima. Questa deformazione si definisce come variazione della polarizzabilità. I legami molecolari sono caratterizzati da specifiche transizioni energetiche corrispondenti a una variazione della polarizzabilità che genera modi Raman attivi. Ad esempio, le molecole che contengono legami omonucleari tra atomi, come i legami carbonio-carbonio, zolfo-zolfo e azoto-azoto, subiscono una variazione della polarizzabilità quando i fotoni interagiscono con esse. Questi sono esempi di legami che generano bande

spettrali Raman attive, ma che sarebbero invisibili o difficili da vedere con la spettroscopia FTIR.

Poiché l'effetto Raman è intrinsecamente debole, i componenti ottici devono essere ben ottimizzati e combinati tra loro. Inoltre, dal momento che le molecole possono avere una maggiore tendenza alla fluorescenza se si utilizzano radiazioni di lunghezza d'onda minori, generalmente si utilizzano sorgenti di eccitazione monocromatiche con lunghezze d'onda maggiori, quali i diodi laser a stato solido che producono luce con lunghezza d'onda di 785 nm (3).

Raman o FTIR?

Nonostante la spettroscopia Raman e la spettroscopia FTIR forniscano informazioni complementari e siano spesso intercambiabili, esistono alcune differenze di carattere pratico che fanno sì che per uno specifico esperimento una delle due possa rappresentare la scelta ottimale. La maggior parte delle simmetrie molecolari genera un'attività sia con il Raman che con gli infrarossi (IR). Un caso particolare è quello di una molecola che contiene un centro di inversione: le bande Raman e le bande IR si escludono a vicenda, ovvero il legame sarà Raman attivo oppure IR attivo, ma non potrà essere attivo per entrambe le tecniche. Una regola generale è questa: i gruppi funzionali con grandi variazioni nei dipoli sono ben visibili con la spettroscopia IR, mentre i gruppi funzionali con variazioni dei dipoli deboli o con un grado di simmetria elevato sono più visibili con la spettroscopia Raman.

È opportuno scegliere la spettroscopia Raman quando:

- L'obiettivo principale è studiare i legami del carbonio in anelli aromatici e alifatici.
- Sono presenti legami difficili da vedere con la spettroscopia FTIR (ad esempio O-O, S-H, C=S, N=N, C=C ecc.).
- È importante esaminare le particelle in soluzione, ad esempio polimorfismo.

- Sono importanti i modi a frequenze inferiori (ad esempio ossidi inorganici).
- Si desidera studiare reazioni in mezzi acquosi.
- Si studiano reazioni che possono essere studiate in modo più semplice e sicuro utilizzando una finestra di reazione (ad esempio reazioni catalitiche ad alta pressione, polimerizzazioni).
- Si desidera studiare i modi di reticolo a frequenze inferiori.
- Si studiano l'innesco, il punto finale e la stabilità dei prodotti di reazioni bifasiche e colloidali.

È bene scegliere la spettroscopia FTIR quando:

- Si studiano reazioni in fase liquida.
- Si studiano reazioni con reattanti, reagenti, solventi e specie reattive fluorescenti.
- Sono importanti i legami con variazioni di dipolo significative (ad esempio C=O, O-H, N=O).
- Si studiano reazioni in cui i reagenti e i reattanti sono a basse concentrazioni.
- Si studiano reazioni in cui le bande del solvente sono ben visibili con la spettroscopia Raman e possono impedire di vedere il segnale delle specie rilevanti.
- Si studiano reazioni in cui si formano intermedi IR attivi. (3)

Vantaggi spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman offre numerosi vantaggi. Poiché gli strumenti per la spettroscopia Raman utilizzano laser nella regione del visibile, è possibile utilizzare cavi flessibili in fibra ottica al silicio per eccitare il campione e raccogliere la radiazione diffusa: quando necessario questi cavi possono essere decisamente lunghi. Dal momento che si utilizza la luce nel visibile, si possono collocare i campioni su supporti di vetro o quarzo. Questo significa che, quando si studiano le reazioni chimiche, è possibile inserire la sonda dello spettrometro Raman in una reazione oppure acquisire gli spettri di diffusione Raman attraverso una finestra, ad esempio in un loop di campioni di reazione o in una cella di flusso esterni.

Quest'ultimo approccio elimina la possibilità di una contaminazione del flusso di campione. La possibilità di utilizzare finestre in quarzo o zaffiro di alta qualità consente di acquisire gli spettri della diffusione Raman di reazioni catalitiche utilizzando celle ad alta pressione. Nello studio dei catalizzatori, utilizzare una tecnica spettroscopica basata sull'effetto Raman è piuttosto utile per studiare in situ reazioni su superfici catalitiche in tempo reale. Un altro vantaggio risiede nel fatto che i legami del gruppo idrossile non sono particolarmente Raman attivi: l'analisi in mezzi acquosi risulta quindi più semplice.

La spettroscopia Raman è considerata non distruttiva, anche se alcuni campioni possono subire gli effetti della radiazione laser. Quando si sceglie la tecnica da utilizzare è necessario tenere conto dell'eventuale grado di fluorescenza del campione specifico. La diffusione Raman è un fenomeno debole e la fluorescenza può sovrastare il segnale complicando la raccolta di dati di buona qualità. Spesso è possibile attenuare questo problema utilizzando una sorgente di eccitazione con lunghezza d'onda maggiore (1).

Strumenti spettroscopia Raman

Uno spettrometro Raman compatto e moderno è costituito da diversi componenti fondamentali, tra i quali un laser utilizzato come sorgente di eccitazione per provocare la diffusione Raman. Tipicamente, negli strumenti per spettroscopia Raman moderni si utilizzano laser a stato solido, le cui lunghezze d'onda più popolari sono 532 nm, 785 nm, 830 nm e 1064 nm. I laser con lunghezze d'onda inferiori hanno sezioni d'urto maggiori per la diffusione Raman; quindi, danno luogo a segnali più elevati; tuttavia, utilizzando lunghezze d'onda inferiori aumenta anche l'insorgenza della fluorescenza. Per questo motivo molti sistemi per spettroscopia Raman utilizzano laser da 785 nm. L'energia del laser viene trasmessa al campione e raccolta mediante cavi in fibra ottica. Per eliminare la diffusione di Rayleigh e anti-Stokes si utilizza un filtro edge o un filtro elimina banda (notch). La luce restante, che ha subito diffusione Stokes, viene fatta passare attraverso un elemento di dispersione, in genere un reticolo olografico. Un rivelatore CCD (ad accoppiamento di carica) cattura quindi la luce, producendo lo spettro della diffusione Raman. Poiché la diffusione Raman fornisce un segnale

debole, è fondamentale che i componenti dello spettrometro Raman siano di qualità elevata e ben combinati tra loro dal punto di vista dell'ottica.

2 MATERIALI INVESTIGATI E METODI UTILIZZATI

2.1 Resine

Per questa analisi sperimentale sono stati forniti campioni relativi a 4 tipologie di resine dentali:

- 6 campioni di resina 3M Filtek BulkFill
- 2 campioni di resina Venus Pearl
- 2 campioni di resina Tetric Evo Power Flow
- 2 campioni di resina Tetric Evo Power Fill

3M Filtek Bulkfill



Fig.1.6 Resina 3M Filtek Bulkfill (fonte:34)

Il materiale da restauro fluido Filtek Bulk Fill della 3M è un composito fluido radioopaco a bassa viscosità, attivato dalla luce visibile. Questo materiale fluido a basso stress è semi traslucido e consente una profondità di polimerizzazione di 4 mm. Il materiale da restauro è confezionato in siringhe. I colori offerti da Filtek Bulk Fill fluido sono U (Universale), A1, A2 e A3. Il composito fluido Filtek Bulk Fill contiene resine bisGMA, TEGDMA, bisEMA e Procrylat. I riempitivi sono costituiti da una combinazione di riempitivo in trifluoruro di itterbio con un intervallo di dimensioni delle particelle compreso fra 0.1 e 5.0 micron e ossido di zirconio-silice con una gamma di dimensioni delle particelle compresa fra 0.01 e 3.5 micron. Il riempitivo inorganico rappresenta circa il 64.5 % del peso (42.5% del volume). Il composito fluido viene applicato al dente dopo l'uso di un adesivo compatibile a base di metacrilato, come quello prodotto da 3M ESPE, che lega in modo permanente il restauro alla struttura del dente (34).

Venus Pearl



Fig.1.7 Resina Venus Pearl (fonte:35)

Venus Pearl è un composito nano-ibrido foto polimerizzabile, radiopaco. È indicato per restauri adesivi nello stesso colore dei denti naturali, sia nella regione anteriore che in quella posteriore. Grazie alle sue straordinarie proprietà fisiche e meccaniche, permette di ottenere facilmente ricostruzioni estetiche durature e un'ottima lucidatura. Il composito è a base di TCD-TI-HEA e UDMA (contiene circa il 59 % in volume di riempitivo, il 58 % di riempitivo inorganico e presenta una granulometria compresa fra i 5 nanometri e i 5 micron). Venus Pearl presenta alcune caratteristiche che la rendono un composito di alta qualità:

- Consistenza plastica e non appiccicosa
- Eccellente modellabilità e lucidabilità
- Tempo di lavorazione sufficientemente lungo
- Elevata stabilità
- Sistema di riempitivi ottimizzato per una eccezionale lucentezza
- Possibilità di realizzare restauri su anteriori utilizzando la tecnica con il pennello (35).

Tetric Evo Power Flow



Fig.1.8 Resina Tetric Evo Power Flow (fonte:36)

Tetric evo flow è un composito foto polimerizzabile fluido, nano ibrido, radioopaco per la terapia restaurativa e la cementazione di restauri in composito e in ceramica. Tetric Evo Flow polimerizza con luce di lunghezza d'onda compresa fra i 400-500 nanometri (luce blu). La matrice monomerica è composta di dimetacrilati

(38% in peso). I riempitivi sono invece vetro di bario, trifluoruro d'itterbio, biossido di silicio altamente disperso, ossido misto e copolimero (62 % in peso). Inoltre, sono contenuti additivi, catalizzatori, stabilizzatori e pigmenti (<1.0 % in peso). Il contenuto complessivo di riempitivi inorganici è pari al 57.5% in peso e il 30.7% in volume. La grandezza delle particelle dei riempitivi inorganici è compresa tra 40 nm (0.04 micron) e 3000 nanometri (3 micron) con una dimensione media di 550 nanometri (0.55 micron) (36).

Tetric Evo Power Fill



Fig.1.9 Resina Tetric Evo Power Fill (fonte:36)

Tetric power fill è un composto foto polimerizzabile, radiopaco, per la terapia restaurativa diretta nei settori posteriori. Il composito indurisce con luce di lunghezza d'onda compresa tra i 400-500 nanometri ed è applicabile in strati fino ai 4 mm.

La matrice monomerica è composta da dimetacrilati (20-21 % in peso). I riempitivi sono composti da vetro di bario, tri fluoruro d'itterbio, ossido misto e prepolimero (79-80 % in peso). Sono inoltre contenuti additivi, iniziatori, stabilizzatori e pigmenti (<1.0 % in peso). Il contenuto totale di riempitivi inorganici ammonta a 76-77% in peso, corrispondente al 53-54 % in volume. Le dimensioni delle particelle dei riempitivi inorganici sono comprese fra i 40 nanometri e i 3 micrometri (36).

2.2 Cementi

G-Cem One



Fig.1.10 Cemento G-Cem One (fonte:37)

G-Cem one è un cemento resinoso autoadesivo che semplifica tutte le procedure di cementazione, unendo un'elevata forza di adesione, una rimozione degli eccessi senza sforzo ed un'estetica di lunga durata, nonché un'eccellente capacità di auto indurimento per un'ampia gamma di indicazioni in soluzione di prodotto.

Si tratta di un cemento universale, non sensibile alla tecnica utilizzata, versatile e affidabile che offre la flessibilità di essere efficace in tutte le procedure di cementazione per qualsiasi tipo di restauro; da inlay, onlay, corone, ponti, perni metallici, resina e ceramica integrale. Dimostra poi un'eccellente forza adesiva su smalto, dentina e tutti i restauri indiretti.

Inoltre, l'Adhesive Enhancing Primer (AEP) opzionale e la sua innovativa funzione GC Touch Cure forniscono una forza di adesione ottimale in situazioni cliniche difficili, come superfici a bassa ritenzione. L'iniziatore chimico nell'AEP accelera la polimerizzazione chimica del cemento per garantire un legame ottimale. L'AEP è facile da applicare; non è necessaria alcuna fotopolimerizzazione aggiuntiva e permette quindi una applicazione e una asciugatura in aria (37).

2.3 Analisi di Spettroscopia Raman

Generalmente, le resine composite sono caratterizzate da una profondità di polimerizzazione di circa 2 mm e recentemente un nuovo tipo di resine, le cosiddette resine composite bulk fill, sono state introdotte sul mercato. Questi nuovi materiali permettono, come dichiarano i produttori un aumento della profondità di polimerizzazione fino a 4 mm con un alto grado di conversione (38). Affinché le resine composite bulk fill forniscano un vero vantaggio clinico, queste necessitano di un'elevata profondità di polimerizzazione a cui consegue un minore stress interno e una minore formazione di gap interni (29,30).

Per valutare il grado di conversione dei materiali per l'odontoiatria, in letteratura sono state impiegate diverse metodologie, fra queste troviamo la calorimetria differenziale a scansione, la misurazione della contrazione da polimerizzazione e la spettroscopia infrarossa. Diversi studi hanno dimostrato che tra tutti gli approcci analitici, la spettroscopia Raman è una tecnica efficace e non distruttiva, che può essere applicata direttamente sulla superficie di interesse sia in-vivo che in-vitro e senza alcuna preparazione del campione (39,40,41).

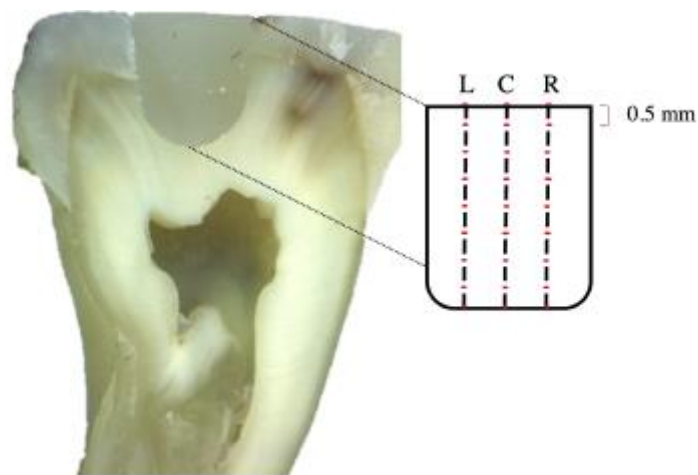


Fig.1.1 Sezione trasversale del dente con la cavità di classe I riempita con il materiale da restauro bulk-fill (3M™ Filtek™ One Bulk Fill Restorative). Lo schema a destra mostra i punti misurati con la spettroscopia Raman dalla superficie oclusale verso il basso, al centro, a sinistra e a destra della cavità.

Facendo riferimento alle resine composite bulk-fill, i punti di analisi sono stati scelti lungo la sezione trasversale della cavità riempita con il materiale da restauro,

ogni 0,5 mm dalla superficie occlusale al fondo della cavità (42,43). Per ogni campione, il profilo Raman è stato acquisito lungo il centro della cavità, e sul lato sinistro e destro, rispettivamente. Uno schema rappresentativo dei punti di analisi è mostrato in Fig. 1.1. Inoltre, un campione del materiale composito Bulkfill non polimerizzato è stato preso come riferimento. Gli spettri acquisiti sono stati elaborati in Python per sottrarre la “base line” (linea di fondo), per mezzo di una lisciatura asimmetrica ai minimi quadrati.

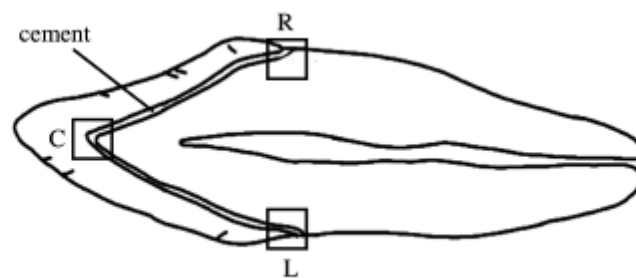


Fig.1.2 Schema rappresentativo della posizione delle analisi di spettroscopia Raman sul campione di cemento resinoso.

Per quanto riguarda i cementi resinosi, va sottolineato che il grado di conversione è influenzato non solo dalla composizione chimica del cemento ma anche dal protocollo di polimerizzazione utilizzato (44). La difficoltà nel progettare un protocollo ben definito per l'uso di cementi a doppia polimerizzazione deriva dal fatto che la cinetica di polimerizzazione di questi cementi è influenzata dal tempo e dall'irraggiamento. Per esempio, quando è necessario rimuovere l'eccesso di cemento nei restauri in ceramica, viene spesso impiegato il protocollo “Tack-cure”. Questa procedura prevede una breve fotopolimerizzazione del cemento per cambiare la sua struttura in un gel che può essere facilmente rimosso. Tuttavia, questa fase può avere un impatto sulla polimerizzazione, impedendo al cemento di raggiungere le condizioni ottimali.

Per ogni campione di cemento, sono state acquisite diverse misurazioni. In particolare, i punti di analisi sono stati scelti lungo il cemento, nella zona cervicale, media e occlusale dei campioni, per un totale di tre punti per ogni campione. Uno schema rappresentativo dei punti di analisi è riportato in Fig. 1.2. Anche in questo

caso, come fatto per i campioni di resina, è stato misurato un campione di cemento non polimerizzato che viene preso come riferimento (reference).

Lo strumento utilizzato per questa analisi sperimentale è uno spettrometro Raman portatile i-Raman Plus dell'azienda B&W Tek-A metrohm Group Company. Il fascio laser è a una lunghezza d'onda di 785 nm e la potenza massima è 300 mW. Gli spettri ottenuti sono stati processati utilizzando il software BW Spec e in seguito con Python sono stati ricavati i grafici relativi al grado di conversione (DC).

3 ANALISI RISULTATI

3.1 Resine

TIPOLOGIA RESINA	CAMPIONE	ANALISI ENTRO 24 ORE DA TERMINE TRATTAMENTO DI POLIMERIZZAZIONE	ANALISI SUPERATE LE 24 ORE DA TERMINE TRATTAMENTO DI POLIMERIZZAZIONE
3M Filtek Bulkfill	1	✓	✓
	2	✓	✓
	3	✗	✓
	4	✗	✓
	5	✗	✓
	6	✗	✓
Venus Pearl	1	✓	✓
	2	✓	✓
Tetric Evo Power Flow	1	✓	✓
	2	✓	✓
Tetric Evo Power Fill	1	✓	✓
	2	✓	✓

Tab.1 Tabella riassuntiva analisi Resine

Per ogni campione di resina analizzato è stato riportato un grafico relativo allo spettro Raman, uno o più grafici relativi al grado di conversione (DC) e infine uno spettro Raman di confronto con il “reference” della resina, dove per “reference” si intende l’acquisizione su un campione di resina non polimerizzato. In tabella 1 è possibile osservare le resine oggetto di studio, i campioni analizzati e la tipologia di analisi effettuata.

3.1.1 3M filtek bulkfill

Campione 1

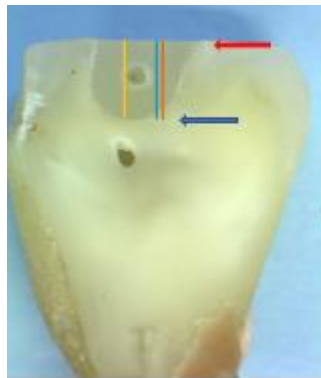


Fig.2.1 Campione 1 Resina 3M Filtek Bulkfill

In figura 2.1 è rappresentato il primo campione relativo alla resina 3M Filtek Bulkfill. L’analisi è stata effettuata superate le 24 ore da fine trattamento di polimerizzazione. Sono state effettuate 3 scansioni in totale: una al centro (lungo la linea blu), una a destra (lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla).

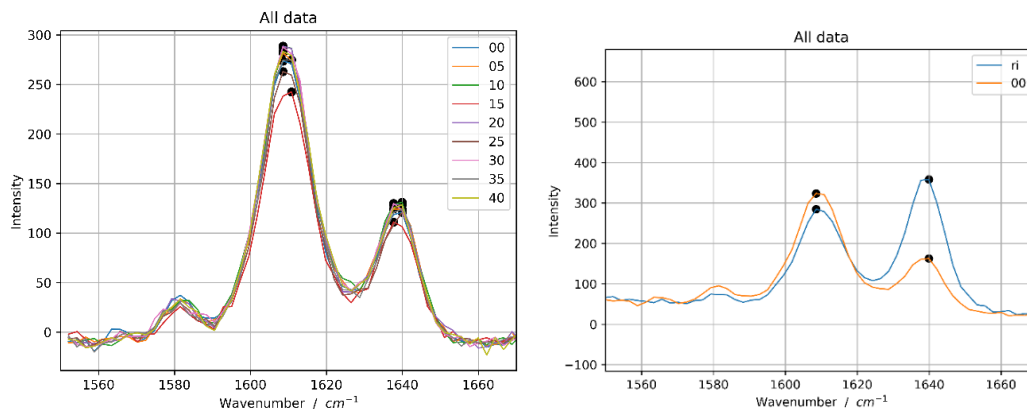
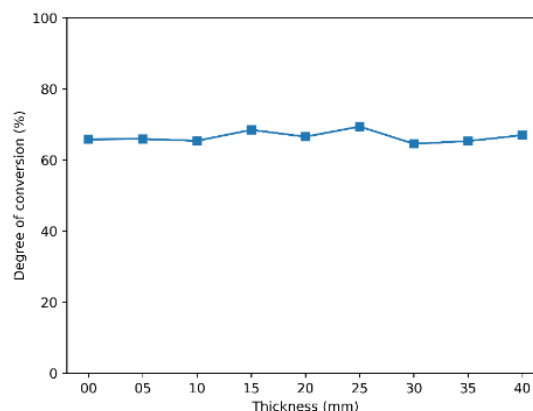


Fig.2.2 Spettri Raman alle diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 2.2 sulla sinistra si osservano gli spettri Raman caratteristici del campione 1 della resina 3M Filtek Bulkfill a diverse profondità: partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a 4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Osservando il grafico sulla destra, si può notare l'inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il Reference (in blu) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie del campione). In seguito sono stati riportati i grafici relativi all'andamento del grado di conversione alle diverse profondità.



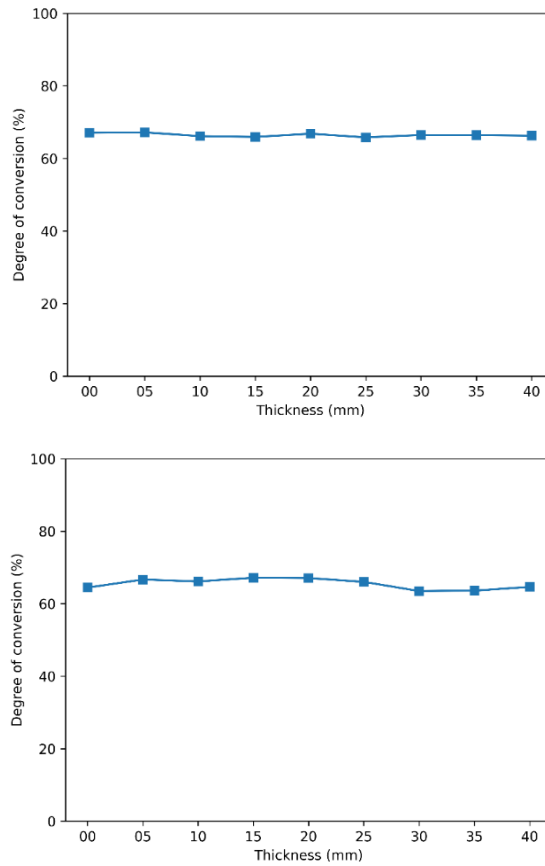


Fig.2.3 Grado di conversione a diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra

Si può osservare dai grafici in figura 2.3 che il grado di conversione per tutte e tre le scansioni si attesta su percentuali intorno al 65 % e si mantiene pressoché costante alle diverse profondità.

E' stata inoltre effettuata una scansione centrale (lungo la linea blu) entro le 24 ore dalla fine trattamento di polimerizzazione. Di seguito sono stati riportati i risultati di questa analisi.

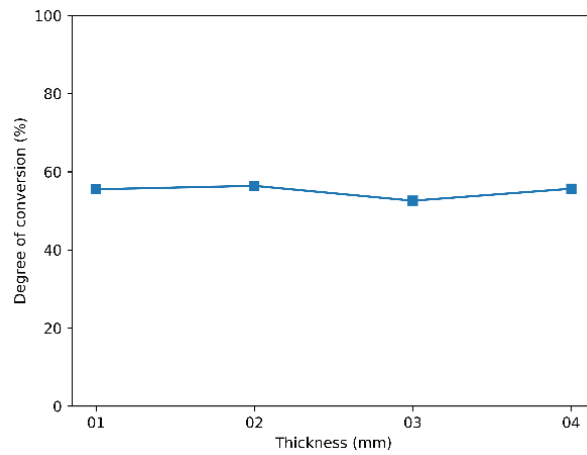


Fig.2.4 Grado di conversione a diverse profondità. Analisi effettuata entro le 24 ore dal termine della polimerizzazione.

Il profilo del grado di conversione, osservabile in figura 2.4 si attesta su percentuali inferiori rispetto a quelle riscontrate 24 ore post polimerizzazione. Tale comportamento porta alla conclusione che il campione 1 abbia subito un processo di auto polimerizzazione con il passare del tempo e abbia di conseguenza incrementato il suo grado di conversione.

Campione 2



Fig.3.1 Campione 2 Resina 3M Filtek Bulkfill

In figura 3.1 viene raffigurato il secondo campione relativo alla resina 3M Filtek Bulkfill. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione. Sono state effettuate 3 scansioni in totale, una al centro (lungo la linea blu), una a destra (lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla) e riportati i corrispondenti grafici relativi al grado di conversione della resina (DC) a diverse profondità.

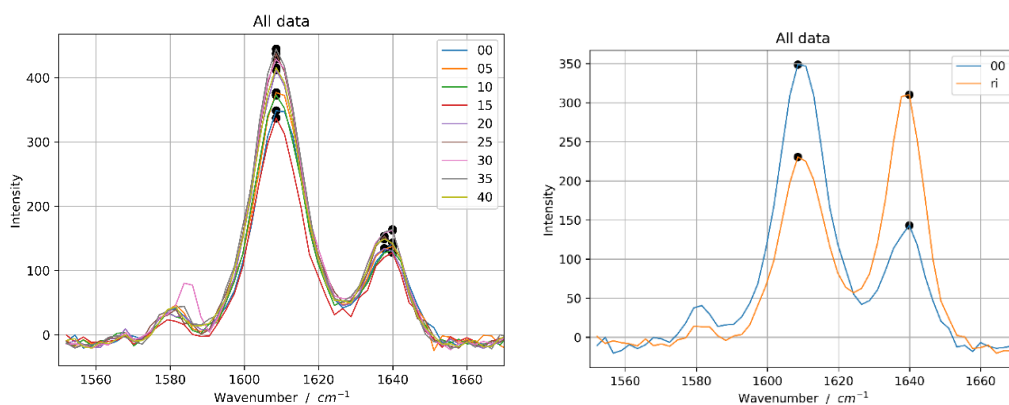
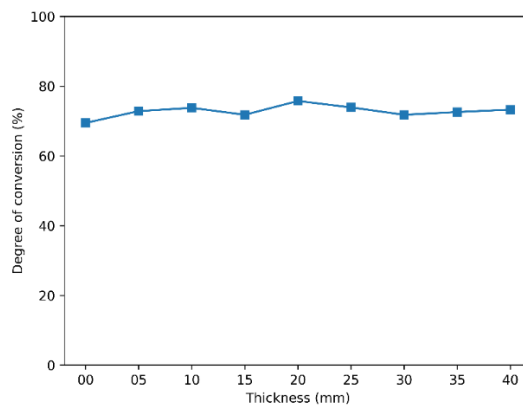
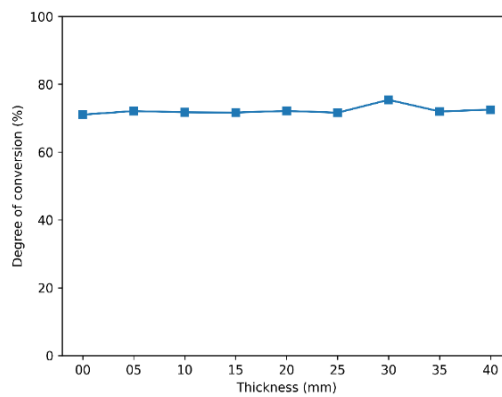


Fig.3.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 3.2 sono stati riportati a sinistra gli spettri Raman caratteristici del campione 2 a diverse profondità: partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a

4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Osservando il grafico sulla destra si può notare come ci sia una inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} nel caso si vada a confrontare lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in blu) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie del campione).

Seguono i grafici caratteristici del grado di conversione a diverse profondità.



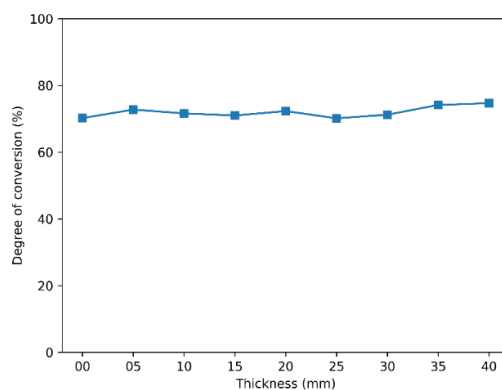


Fig.3.3 Grado di conversione a diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra. Analisi effettuata oltre le 24 ore dal termine del trattamento.

Si può osservare in figura 3.3 come il grado di conversione in tutte e tre le scansioni si attesta su percentuali intorno al 70 % e si mantiene pressoché costante alle diverse profondità nella totalità di scansioni effettuate. Rispetto ai risultati ottenuti dall'analisi sul campione 1 il grado di conversione risulta leggermente più elevato.

E' stata quindi effettuata una scansione centrale (lungo la linea blu) entro le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione.

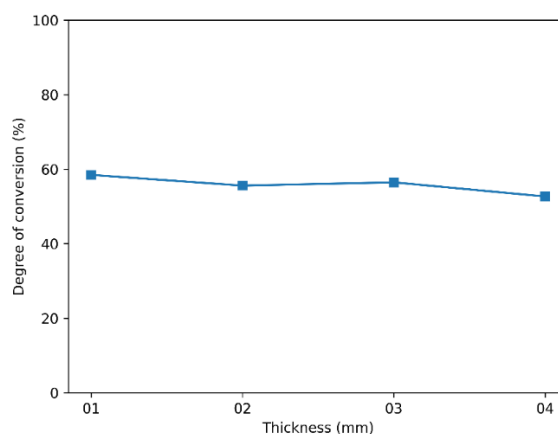


Fig.3.4 Grado di conversione alle diverse profondità. Analisi entro le 24 ore dal termine del trattamento.

Il grado di conversione è pressoché costante alle diverse profondità e si attesta su percentuali intorno al 58%-60%, inferiori rispetto a quelle riscontrate analizzando

il campione oltre le 24 ore dalla fine del trattamento. Anche per quanto riguarda questo campione, come per il campione 1 si possono quindi trarre le stesse considerazioni.

Campione 3

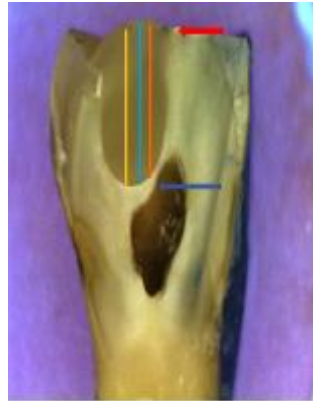


Fig 4.1 Campione 3 3m Filtek

In figura 4.1 viene raffigurato il terzo campione della resina 3M Filtek Bulkfill. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione. Sono state effettuate in totale 3 scansioni, una al centro (lungo la linea arancione), una a destra (lungo la linea blu) e una a sinistra (lungo la linea gialla), e si è valutato il grado di conversione della resina.

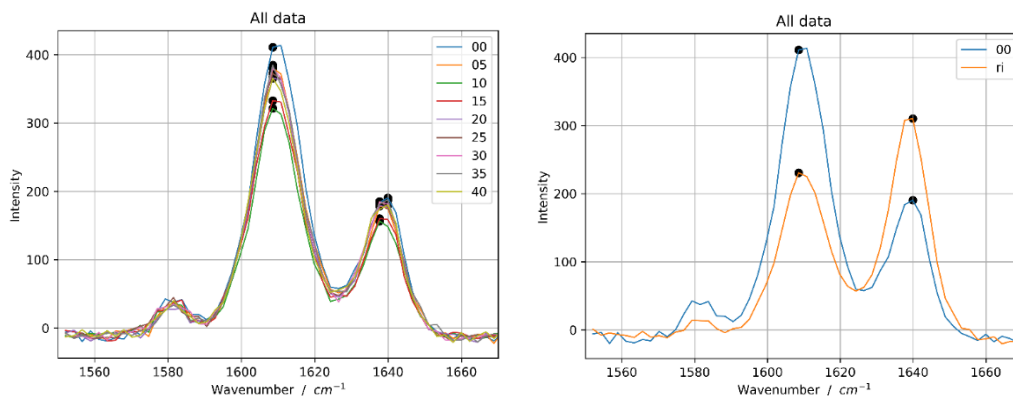
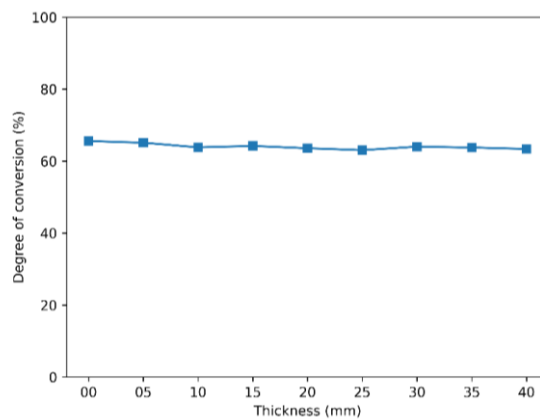
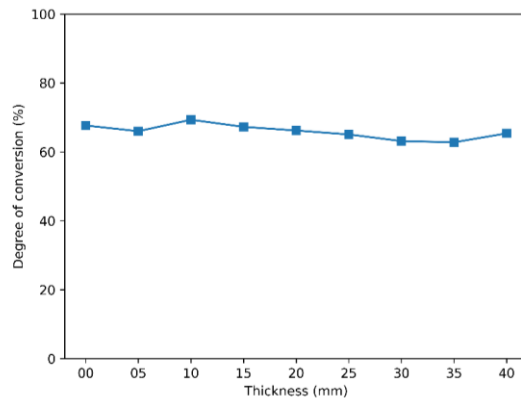


Fig.4.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 4.2 dal grafico a sinistra si osservano gli spettri Raman caratteristici del campione analizzato per diverse profondità: partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a 4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Osservando il grafico sulla destra in figura 4.2 si può notare come ci sia una inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} dal confronto fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in arancione) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie del campione).



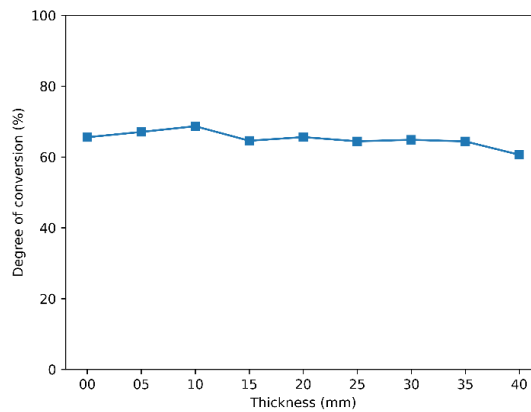


Fig.4.3 Grado di conversione a diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra

Dalla 4.3 si osservano i grafici relativi al profilo seguito dal grado di conversione per il campione 3. Il grado di conversione nella totalità delle scansioni effettuate si attesta su percentuali intorno al 65 % e si mantiene circa costante alle diverse profondità per tutte e tre le scansioni effettuate.

Campione 4

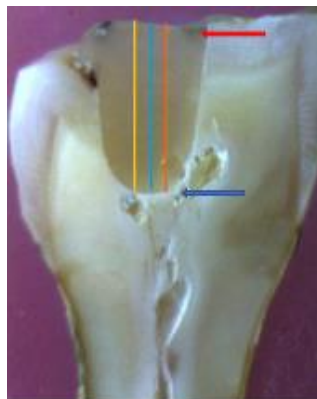


Fig.5.1 Campione 4 3m Filtek

In figura 5.1 viene raffigurato il quarto campione relativo alla resina 3M Filtek Bulkfill. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore da fine trattamento di polimerizzazione e sono state effettuate 3 scansioni in totale per la valutazione del grado di conversione della resina, una al centro (lungo la linea blu), una a destra

(lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla) e sono stati riportati i grafici del grado di conversione della resina (DC) a diverse profondità.

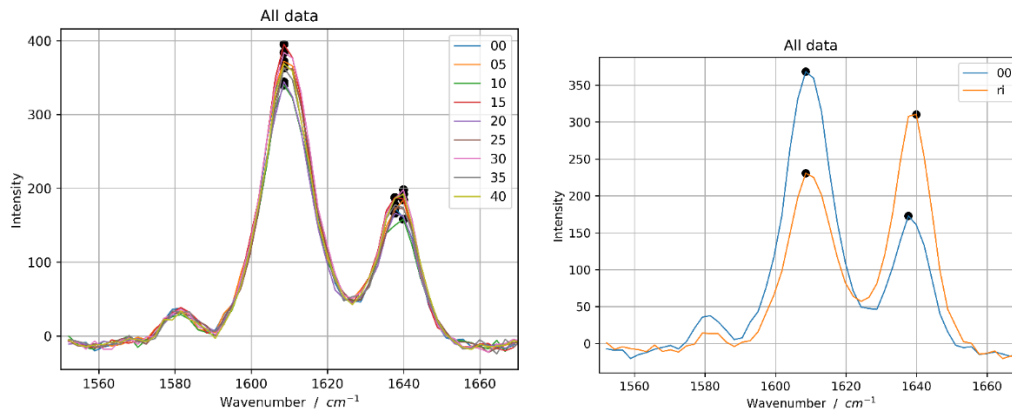


Fig.5.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 5.2 si può osservare a sinistra il grafico relativo agli spettri Raman caratteristici del campione 4 per diverse profondità: partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a 4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Osservando il grafico a destra in figura 5.3 si nota l'inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} dal confronto fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in arancione) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie del campione).

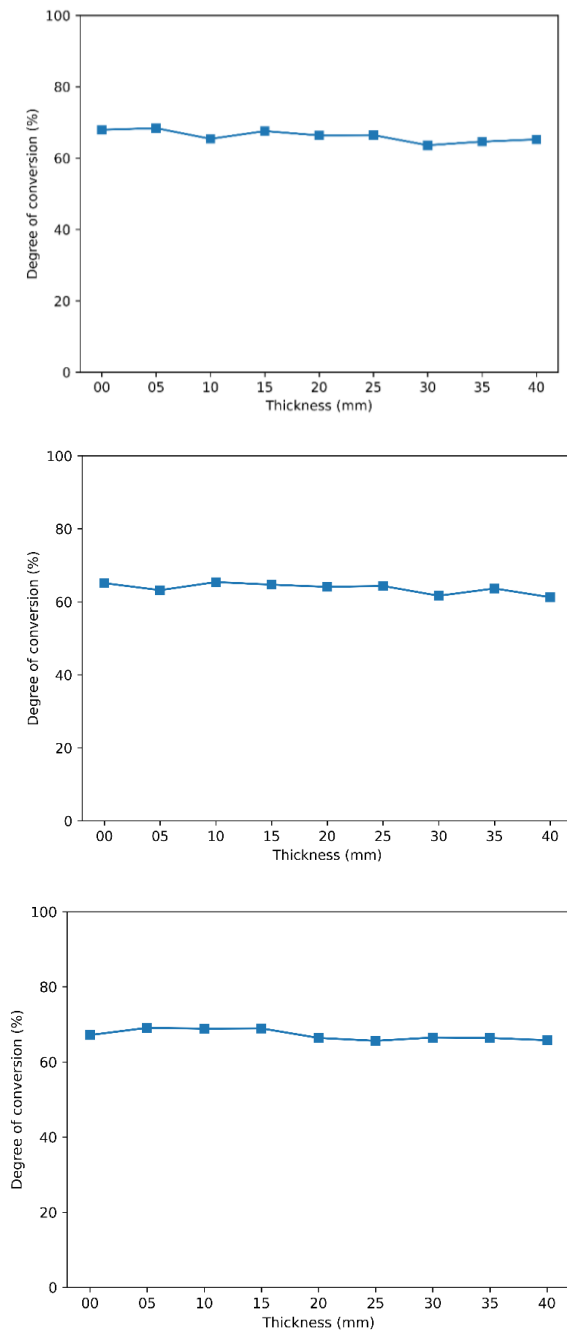


Fig.5.3 Grado di conversione a diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra. Analisi oltre le 24 ore dal termine del trattamento.

In figura 5.3 sono riportati i grafici relativi al grado di conversione per il campione 4. Si può osservare che il grado di conversione per tutte le scansioni effettuate si attesti su percentuali intorno al 65 % e si mantiene circa costante alle diverse profondità per tutte e tre le scansioni effettuate. Le scansioni a sinistra e a destra mostrano gradi di conversione leggermente più elevati rispetto alla scansione centrale.

Campione 5



Fig.6.1 Campione 5 3m Filtek

In figura 6.1 viene raffigurato il quinto campione di resina 3M Filtek Bulkfill. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione, effettuando 3 scansioni in totale per la valutazione del grado di conversione della resina, una al centro (lungo la linea blu), una a destra (lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla) e sono stati riportati i grafici del grado di conversione a diverse profondità.

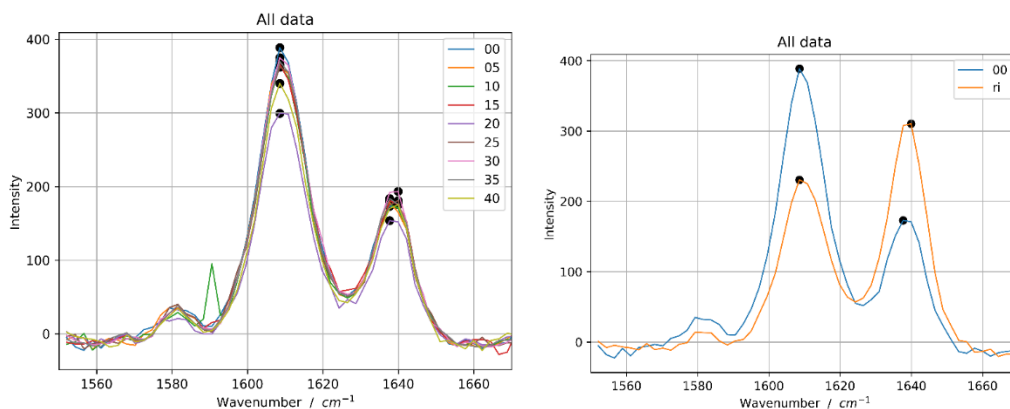
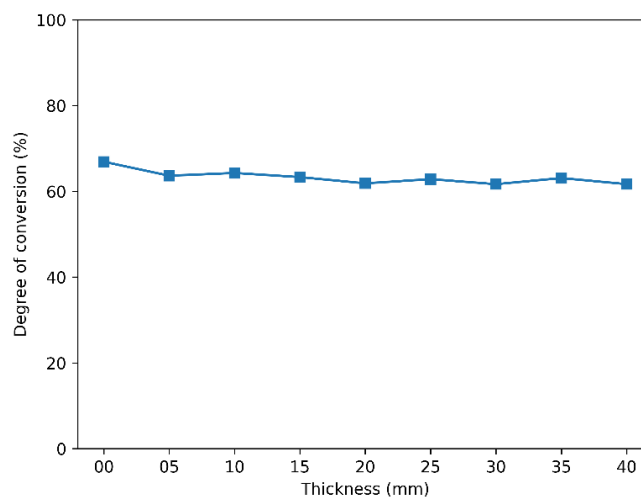
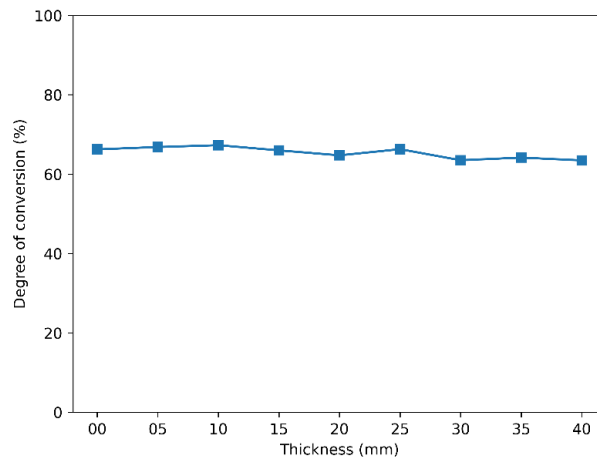


Fig.6.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 6.2 è stato riportato sulla sinistra il grafico relativo agli spettri Raman caratteristici del campione 5 della resina 3M Filtek Bulkfill per diverse profondità: partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a 4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Osservando il grafico sulla destra in figura 6.3 si nota l'inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} dal confronto fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in arancione) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie del campione).



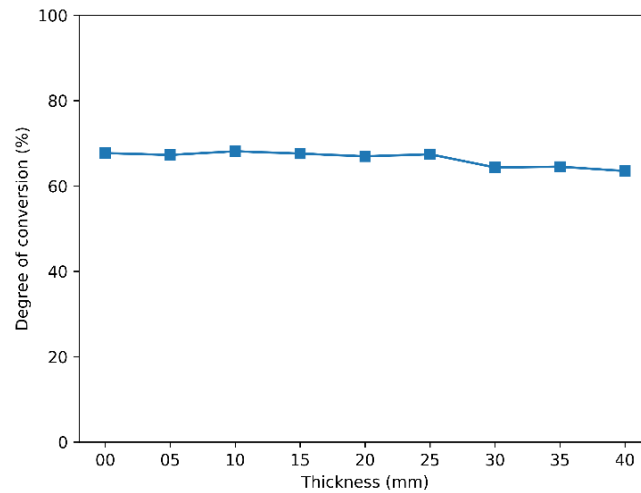


Fig.6.3 Grado di conversione a diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra. Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione.

Dai grafici in figura 6.3 si osserva che il grado di conversione nella totalità delle scansioni effettuate si attesti su percentuali intorno al 65 % mantenendosi pressoché costante alle diverse profondità.

Campione 6

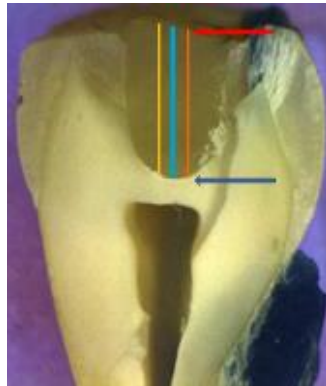


Fig.7.1 Campione 6 3m Filtek

In figura 7.1 è raffigurato il campione 6 di resina. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione scansionando il materiale 3 volte in totale: una al centro (lungo la linea blu), una a destra (lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla).

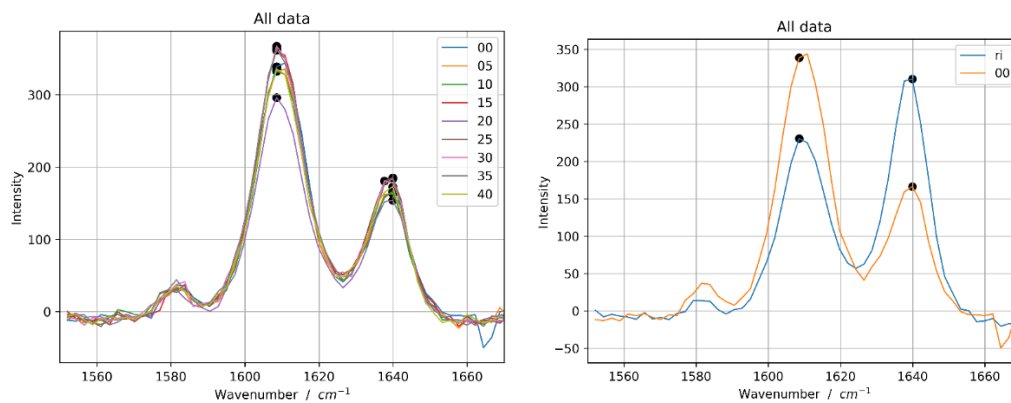
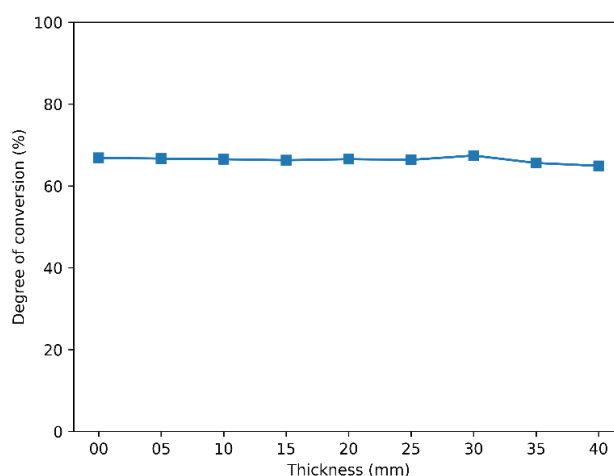


Fig.7.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 7.2 a sinistra si osserva il grafico relativo agli spettri Raman caratteristici del campione 6 a diverse profondità: partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a 4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm⁻¹ e quello a 1640 cm⁻¹ relativo allo stretching mode del legame C=C. Osservando il grafico sulla destra si nota l'inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹ dal confronto fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in arancione) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie del campione).



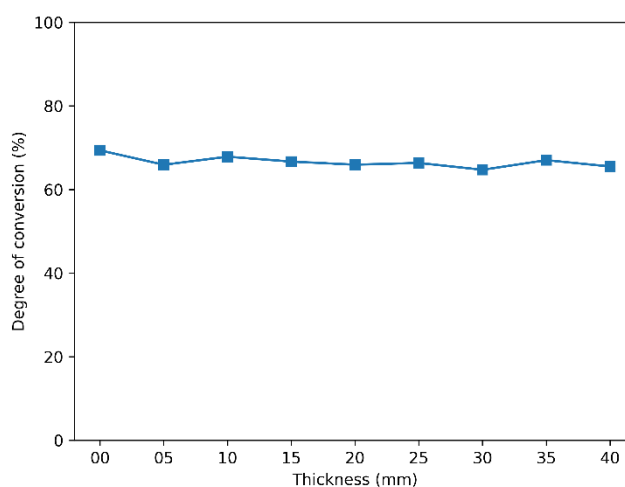
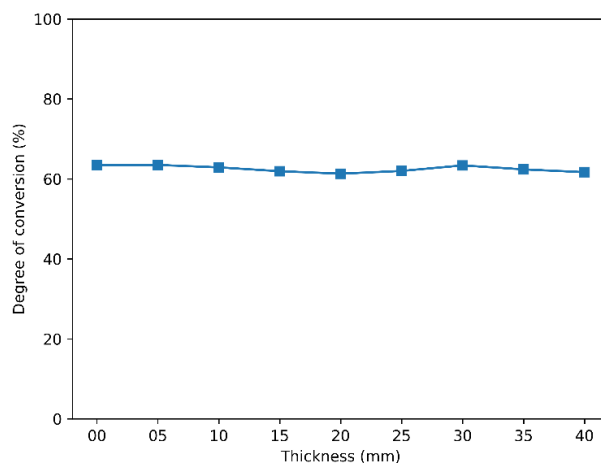


Fig.7.3 Grado di conversione a diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra. Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione.

I grafici in figura 7.3 mostrano un grado di conversione che nella totalità delle scansioni si attesti su percentuali oltre il 60%, mantenendosi pressoché costante alle diverse.

3.1.2 Venus Pearl

Per quanto riguarda l'analisi della resina Venus Pearl sono stati forniti due campioni. Per ciascun campione sono state effettuate due analisi in diversi archi temporali: entro le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione e superate le 24 ore dal termine del trattamento e si è andati a valutare il comportamento del grado di conversione all'interno del composito.

Campione 1



Fig.8.1 Campione 1 Venus Pearl

In figura 8.1 è raffigurato il primo campione relativo alla resina Venus Pearl. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione. Il campione è stato scansionato 3 volte in totale: una al centro (lungo la linea blu), una a destra (lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla) e sono stati riportati i grafici relativi al grado di conversione della resina (DC) alle diverse profondità.

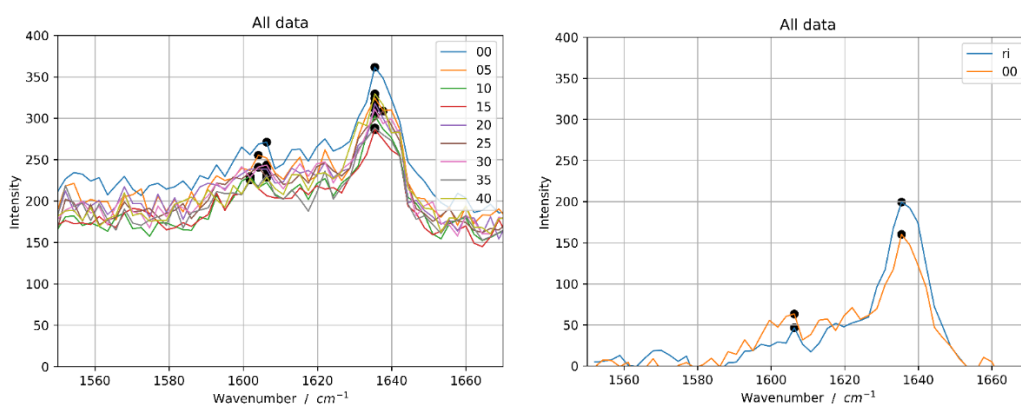
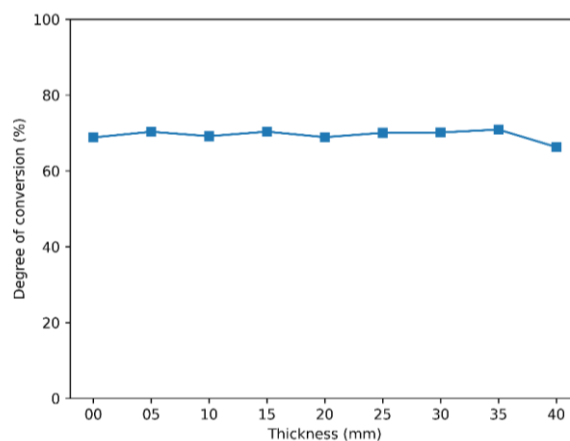
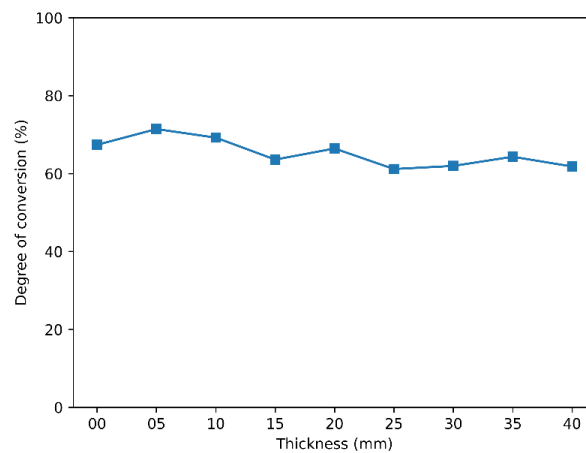


Fig.8.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 8.2 sulla sinistra è riportato il grafico relativo agli spettri Raman caratteristici del campione 1 della resina Venus Pearl a diverse profondità:

partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a 4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Si nota subito che, rispetto alla 3M Filtek gli spettri risultano molto più rumorosi a parità di condizioni di analisi e il picco a 1610 cm^{-1} ha una intensità meno elevata rispetto a quello a 1640 cm^{-1} .

Dal grafico sulla destra si può notare come non ci sia una inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} dal confronto fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in blu) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie del campione).



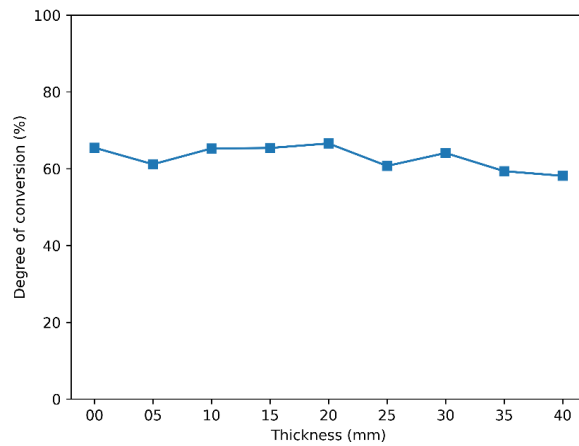


Fig.8.3 Grado di conversione a diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra. Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione.

In figura 8.3 si osservano i grafici relativi al grado di conversione del campione 1. Scansionando centralmente il materiale si nota un andamento pressoché costante del grado di conversione che si attesta su percentuali nell'intorno del 70% alle diverse profondità. Lo stesso non si può dire per le scansioni effettuate a destra e a sinistra dove si passa da un minimo del 65% a un massimo dell'80%.

Sul campione 1, viene inoltre effettuata una scansione centrale (lungo la linea blu) in figura 8.1 entro le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione.

Di seguito è stato quindi riportato un grafico relativo all'andamento del grado di conversione alle diverse profondità.

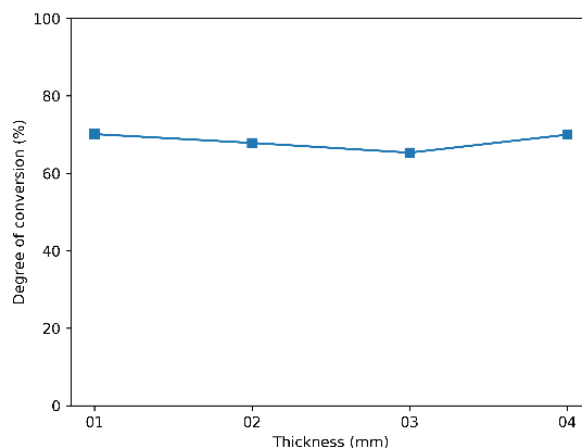


Fig.8.5 Grado di conversione campione 1 Venus Pearl. Analisi entro le 24 ore dal termine del trattamento.

In figura 8.5 si può osservare il profilo seguito dal grado di conversione a diverse profondità in seguito a una scansione centrale effettuata entro le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione. Si può osservare che il grado di conversione alle diverse profondità si attesti su percentuali intorno al 70%, leggermente inferiori a quelle riscontrate superate le 24 ore.

Campione 2

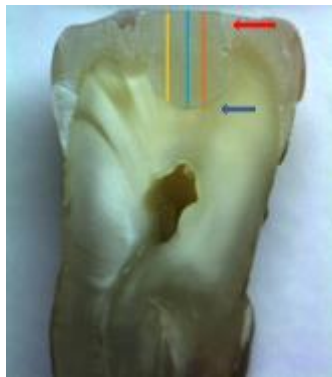


Fig.9.1 Campione 2 Venus Pearl

In figura 9.1 viene raffigurato il campione 2 della resina Venus Pearl. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore dalla del fine trattamento di polimerizzazione. Dalle 3 scansioni effettuate per la valutazione del grado di conversione della resina, una al centro (lungo la linea blu), una a destra (lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla) sono stati riportati i grafici relativi al grado di conversione della resina (DC).

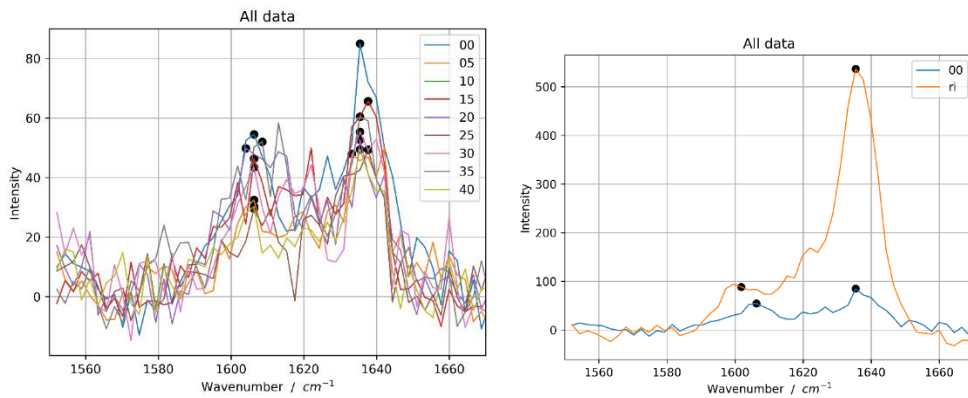


Fig.9.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 9.2 sulla sinistra è stato riportato il grafico relativo agli spettri Raman caratteristici del campione alle diverse profondità: partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a 4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Si nota anche in questo campione che, rispetto alla 3M Filtek gli spettri risultano molto più rumorosi a parità di condizioni di analisi e il picco a 1610 cm^{-1} ha una intensità meno elevata rispetto a quello a 1640 cm^{-1} . Sulla destra è riportato un altro grafico caratteristico dove si può notare che dal confronto fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in blu) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie del campione) non c'è una inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} . Inoltre, il picco a 1640 cm^{-1} relativo al reference presenta una intensità molto più elevata rispetto a quello in superficie.

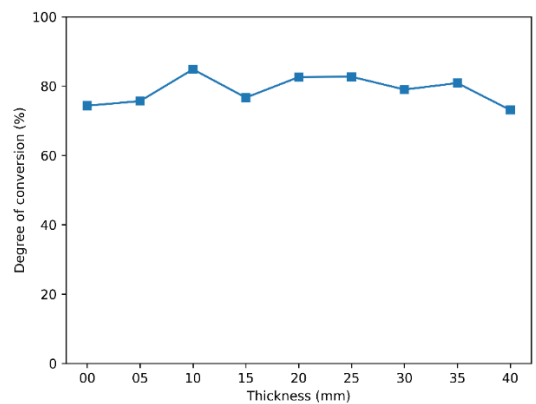
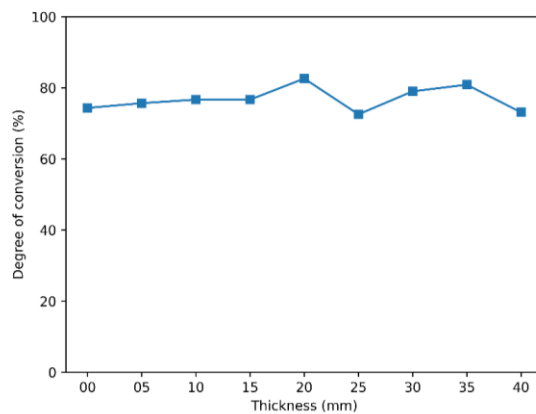
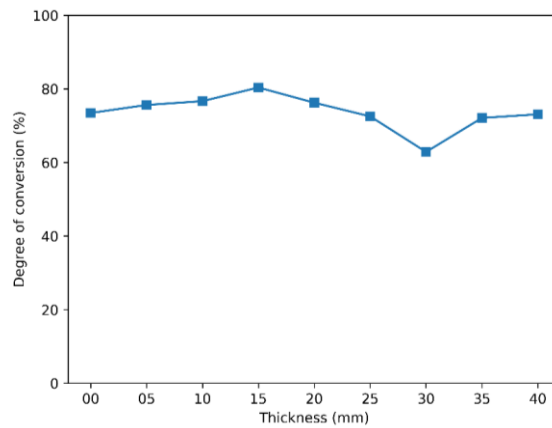


Fig.9.3 Grado di conversione a diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra. Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento.

Dai grafici in figura 9.3 si osserva che il grado di conversione non presenta un andamento costante alle diverse profondità nella totalità delle scansioni effettuate e si attesta su percentuali che variano dal 70% all'85% .

Anche per questo campione è stata effettuata una scansione centrale (lungo la linea blu in figura 9.1) entro le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione.

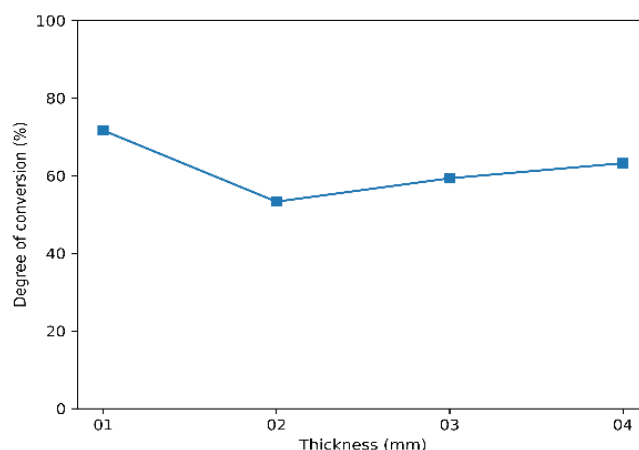


Fig.9.5 Grado di conversione a diverse profondità campione 2 Venus Pearl. Analisi per $t \leq 24h$

Si nota dal grafico in figura 9.5 un grado di conversione dal profilo non costante alle diverse profondità. Si passa da percentuali intorno al 75% in superficie (1 mm) fino a arrivare a valori intorno al 65% a 4 mm. Confrontando questo comportamento con quelli presentati dallo stesso campione oltre le 24 si nota come in questo caso il grado di conversione alle diverse profondità si attesti su percentuali più basse, fatta eccezione per il dato riscontrato in superficie.

3.1.3 Tetric Evo Power Flow

Per quanto riguarda l'analisi della resina Tetric Evo Power Flow sono stati forniti due campioni. Per ciascun campione sono state effettuate due analisi in diversi archi temporali: entro le 24 ore da fine trattamento di polimerizzazione e oltre 24 ore post trattamento e viene valutato il comportamento del grado di conversione all'interno del materiale composito.

Campione 1

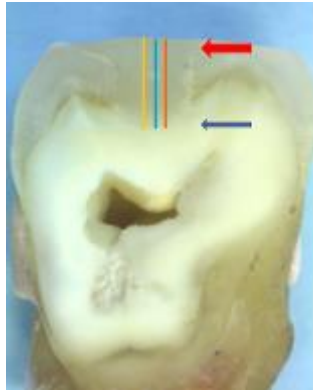


Fig.10.1 Campione 1 Tetric Evo Power Flow

In figura 10.1 viene raffigurato il primo campione relativo alla resina Tetric Evo Power Flow. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione scansionando 3 volte il campione in modo tale da valutare il grado di conversione della resina. Una scansione al centro (lungo la linea blu), una a destra (lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla) e sono stati riportati i grafici del grado di conversione della resina (DC).

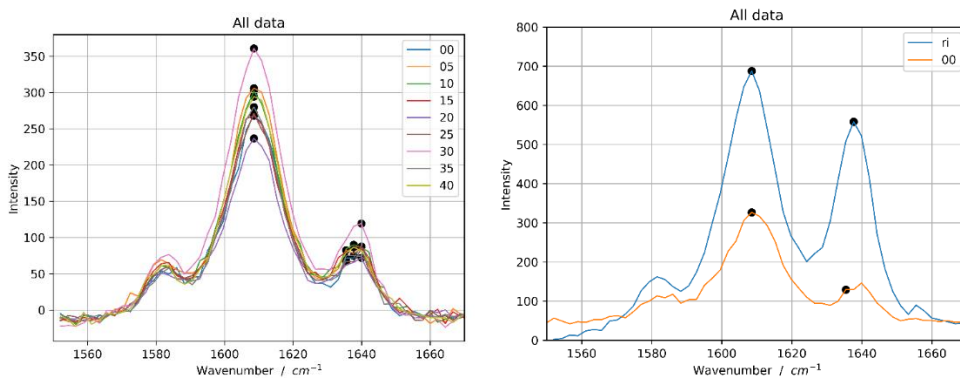
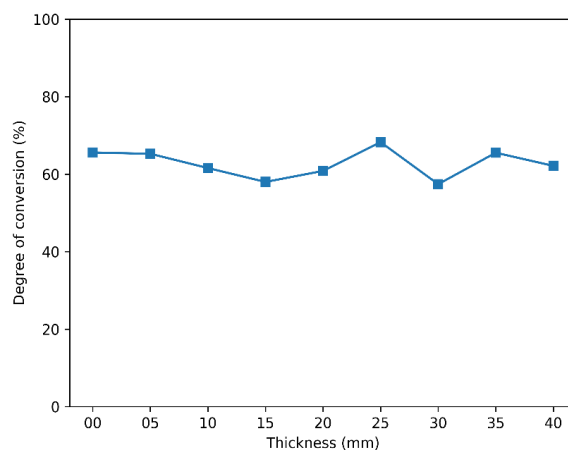
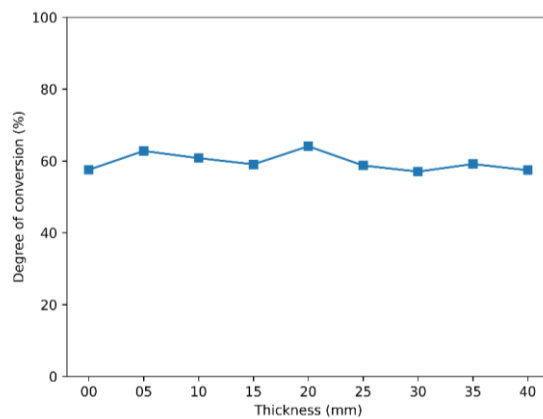


Fig.10.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 10.2 sulla sinistra vengono riportati gli spettri Raman caratteristici del campione 1 della resina Tetric Evo Power Flow per diverse profondità: partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a 4 mm in profondità, con un passo di

acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. In questo caso si può notare come il picco a 1610 cm^{-1} è a una intensità più elevata rispetto al picco a 1640 cm^{-1} come nel caso della resina 3M Filtek. Osservando il grafico a destra si nota che dal confronto fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in blu) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie de campione) non è presente una inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} . Questo comportamento è simile a quello riscontrato per dalle analisi della resina Venus Pearl.



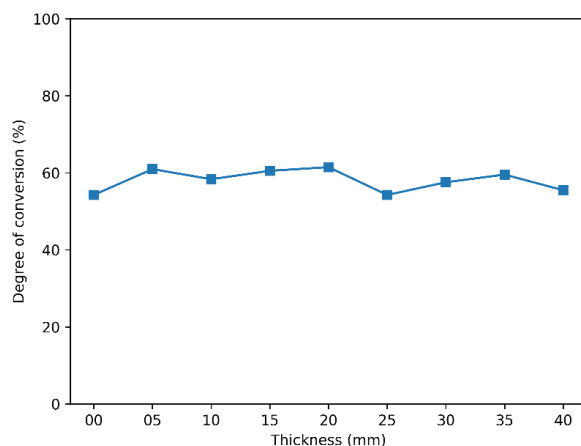


Fig.10.3 Grado di conversione a diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra. Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento.

Si può osservare dai grafici in figura 10.3 che il grado di conversione si attesta su percentuali differenti alle diverse profondità per le 3 scansioni effettuate. Infatti, per la scansione effettuata a destra e a sinistra il materiale presenta gradi di conversione intorno al 60 %, mentre dalla scansione effettuata centralmente si evince che il grado di conversione si attesti a percentuali maggiori intorno al 65% alle diverse profondità.

Per quanto riguarda il campione 1 della resina Tetric Evo Power Flow, è stata effettuata una scansione centrale (lungo la linea blu in figura 10.1) entro le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione.

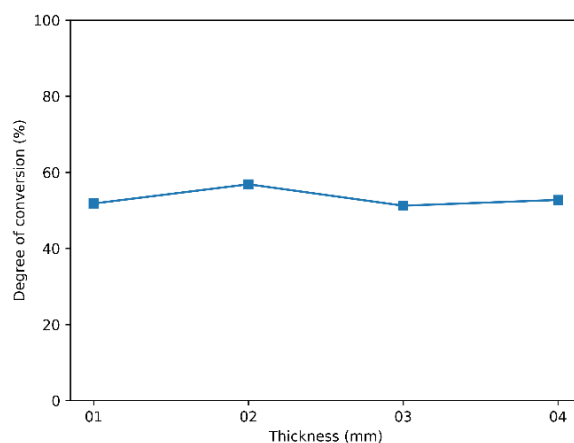


Fig.10.5 Grado di conversione a diverse profondità campione 1 Tetric Evo Flow. Analisi effettuata entro le 24 ore dal termine del trattamento.

Dal grafico in figura 10.5 si può osservare il profilo del grado di conversione immediatamente post trattamento, ottenuto scansionando centralmente (lungo la linea blu in figura 10.1) il campione. Il grado di conversione è circa costante alle diverse profondità e si attesta su valori intorno al 50 % in percentuale. Dal confronto con le analisi effettuate superate le 24 ore si può notare un grado di conversione inferiore alle diverse profondità.

Campione 2

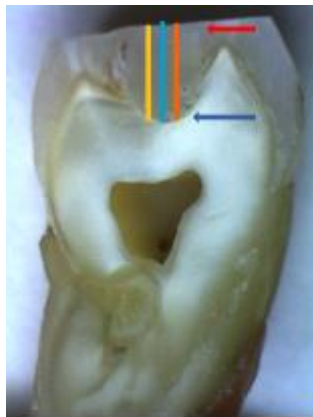


Fig.11.1 Campione 2 Tetric Evo Power Flow

In figura 11.1 viene raffigurato il secondo campione relativo alla resina Tetric Evo Power Flow. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione.

Sono state effettuate 3 scansioni in totale per la valutazione del grado di conversione della resina, una al centro (lungo la linea blu), una a destra (lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla) e sono stati riportati i grafici relativi al grado di conversione della resina (DC).

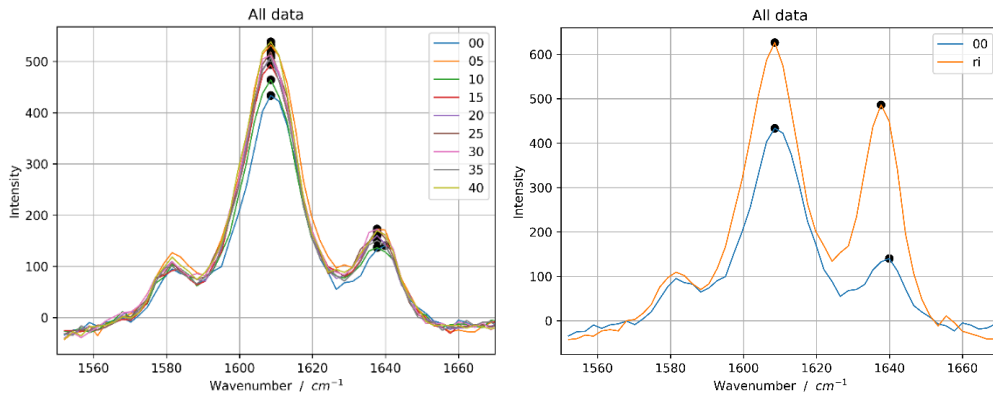
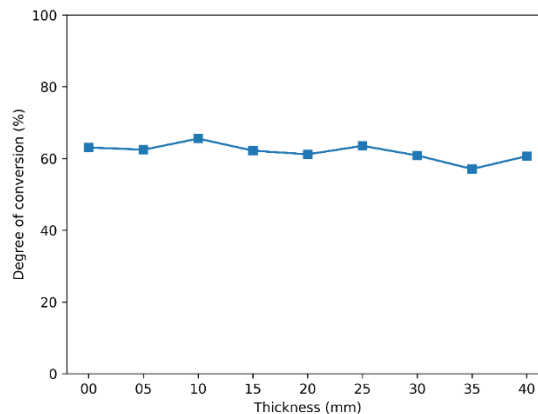


Fig.11.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

Nel grafico in figura 11.2 a sinistra sono stati riportati gli spettri Raman caratteristici del campione 2 a diverse profondità: partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a 4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Anche in questo caso si può notare come il picco a 1610 cm^{-1} è a una intensità più elevata rispetto al picco a 1640 cm^{-1} come nel caso della resina 3M Filtek. Dal grafico sulla destra si nota che dal confronto fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in arancione) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie de campione) non è presente una inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} .



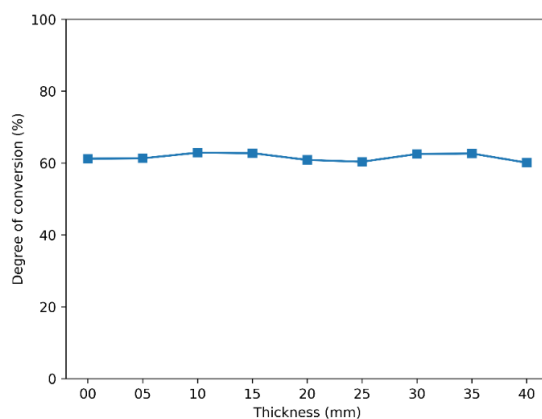
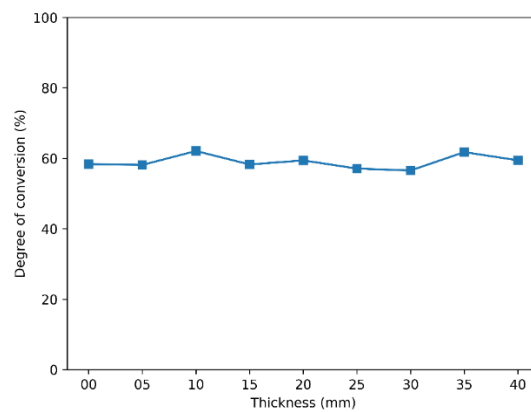


Fig.11.3 Grado di conversione a diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra. Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento di fotopolimerizzazione.

In figura 11.3 si osservano i profili relativi al grado di conversione alle diverse profondità. Il grado di conversione si mantiene pressoché costante e si attesta su percentuali intorno al 60 % per tutte le scansioni.

Anche per il campione 2 della resina Tetric Evo Power Flow, è stata effettuata una scansione centralmente (lungo la linea blu in figura 11.1) entro le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione e si è calcolato il grado di conversione alle diverse profondità.

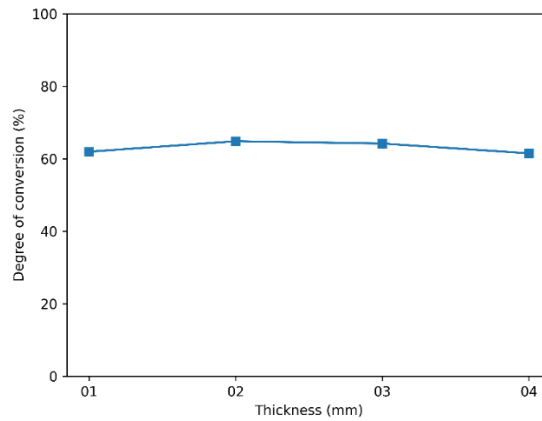


Fig.11.5 Grado di conversione a diverse profondità. Analisi entro le 24 ore dal termine del trattamento.

In figura 11.5 si può osservare l'andamento seguito dal grado di conversione a diverse profondità in seguito all'analisi effettuata entro le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione. Si può notare come in questo caso il profilo presenti un grado di conversione circa costante alle diverse profondità e intorno al 60 %. Dal confronto con le analisi effettuate superate le 24 ore si evince che il grado di conversione anche in questo caso si mantiene su percentuali intorno al 60% pressoché costanti alle diverse profondità.

3.1.4 Tetric Evo Power Fill

Per quanto riguarda l'analisi della resina Tetric Evo Power Fill sono stati forniti due campioni. Per ciascun campione sono state effettuate due analisi in diversi archi temporali: entro le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione e superate le 24 ore. Si è quindi valutato il comportamento del grado di conversione all'interno del materiale composito.

Campione 1

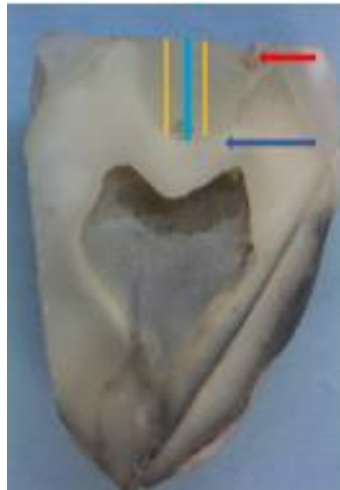


Fig.12.1 Campione 1 Tetric Evo Power Fill

In figura 12.1 viene raffigurato il primo campione relativo alla resina Tetric Evo Power Fill. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione. Sono state effettuate 3 scansioni in totale: una al centro (lungo la linea blu), una a destra (lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla) e sono stati riportati i grafici relativi al grado di conversione della resina (DC).

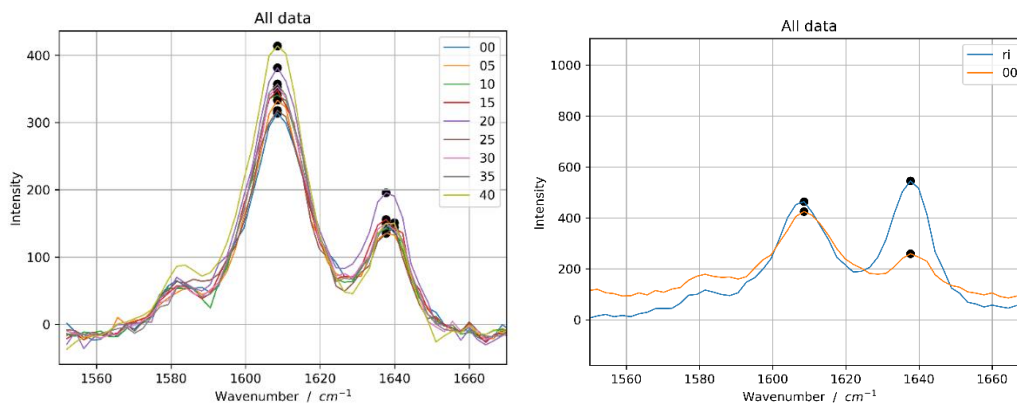
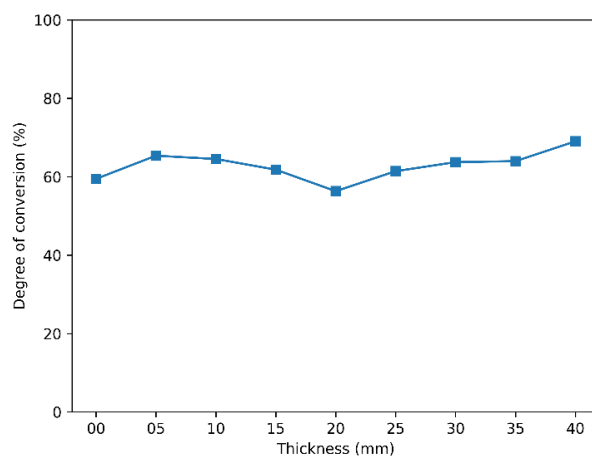
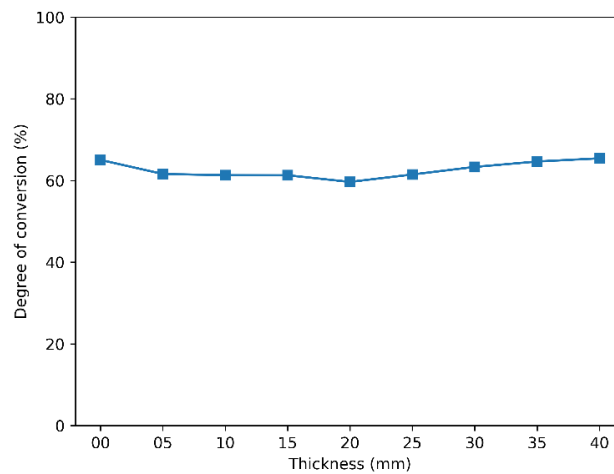


Fig.12.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 12.2 a sinistra sono stati riportati gli spettri Raman caratteristici del campione 1 della resina Tetric Evo Power Fill a diverse profondità: partendo da 0 mm (superficie) fino a arrivare a 4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile

osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Anche in questo caso si può notare come il picco a 1610 cm^{-1} è a una intensità maggiore rispetto al picco a 1640 cm^{-1} come nel caso della resina 3M Filtek e della resina Tetric Evo Power Flow. Osservando il grafico a destra in figura 12.3 si nota che dal confronto fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in arancione) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie de campione), ci sia una inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} . Questo comportamento è simile a quello riscontrato per la resina 3M Filtek.



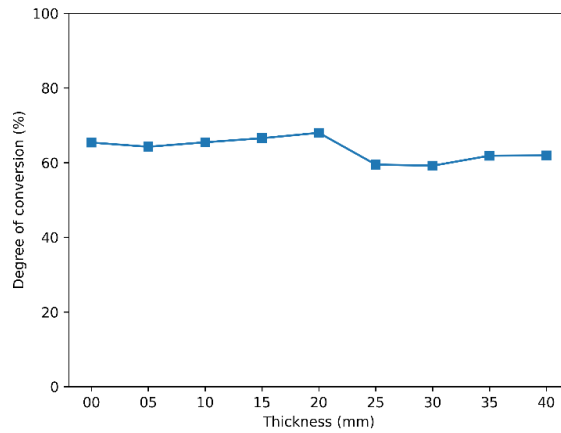


Fig.12.3 Grado di conversione alle diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra. Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento.

In figura 12.3 si osservano i grafici del grado di conversione alle diverse profondità per le diverse scansioni effettuate. Il grado di conversione si mantiene circa costante per le scansioni a sinistra e a destra, mentre presenta un andamento anomalo per quanto riguarda la scansione centrale dove le percentuali del grado di conversione si attestano su valori intorno al 60 % in superficie (0 mm) fino a arrivare al 75 % a 4 mm di profondità.

Per il campione 2 della resina Tetric Evo Power Flow, è stata inoltre effettuata una scansione centrale (lungo la linea blu in figura 12.1) entro le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione.

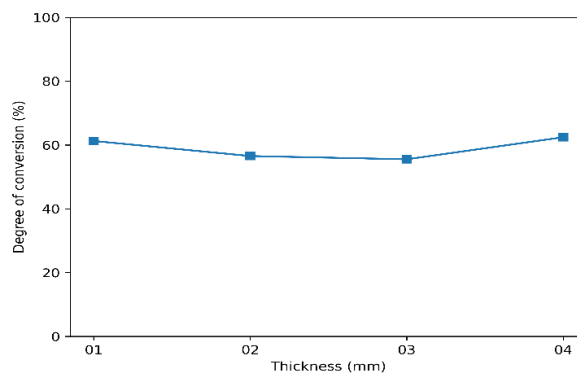


Fig.12.5 Grado di conversione a diverse profondità. Campione 1 Tetric Evo Power Fill. Analisi entro le 24 ore da termine trattamento.

In figura 12.5 si osserva il grafico del grado di conversione del campione 1 . Si può notare come il grado di conversione sia circa costante alle varie profondità e si attesti a valori intorno al 60 % in percentuale. Se si confronta questo grafico con quelli relativi allo stesso campione superate le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione si può nota come il grado di conversione si sia mantenuto a percentuali intorno al 60% alle diverse profondità.

Campione 2

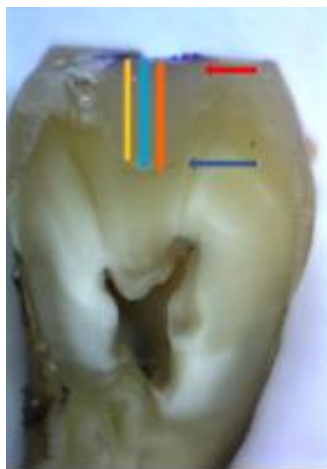


Fig.13.1 Campione 2 Tetric Evo Power Fill

In figura 13.1 viene raffigurato il secondo campione relativo alla resina Tetric Evo Power Fill. L'analisi è stata effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione. Sono state effettuate 3 scansioni, una al centro (lungo la linea blu), una a destra (lungo la linea arancione) e una a sinistra (lungo la linea gialla) e sono stati riportati i grafici relativi al grado di conversione della resina (DC).

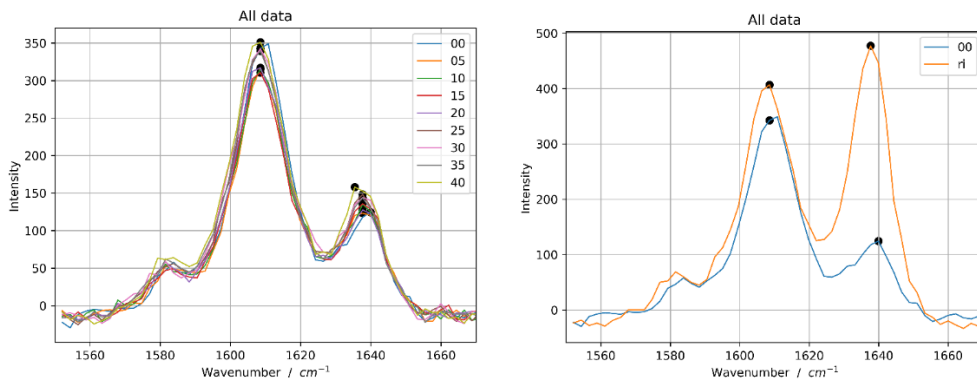
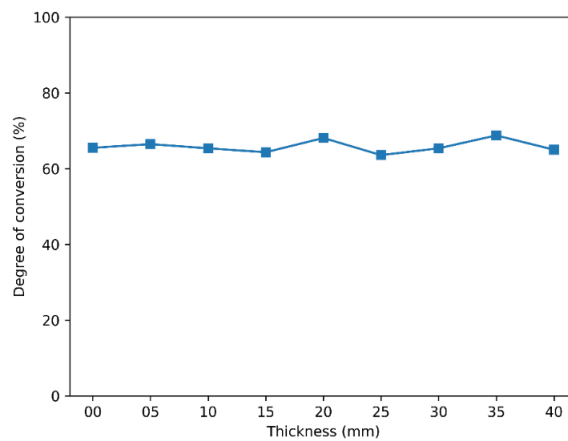


Fig.13.2 Spettri Raman a diverse profondità e spettro Raman di confronto con il Reference

In figura 13.2 a sinistra sono stati riportati gli spettri Raman caratteristici del campione 2 per diverse profondità: partendo da 0 mm(superficie) fino a arrivare a 4 mm di profondità, con un passo di acquisizione di 0.5 mm per un totale di 9 acquisizioni. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Dal grafico a destra invece, si nota che dal confronto fra lo spettro Raman del campione di resina non polimerizzata, ovvero il reference (in arancione) con quello relativo a una altezza di 0 mm (superficie de campione) ci sia una inversione dell'altezza dei picchi caratteristici a 1610 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} .



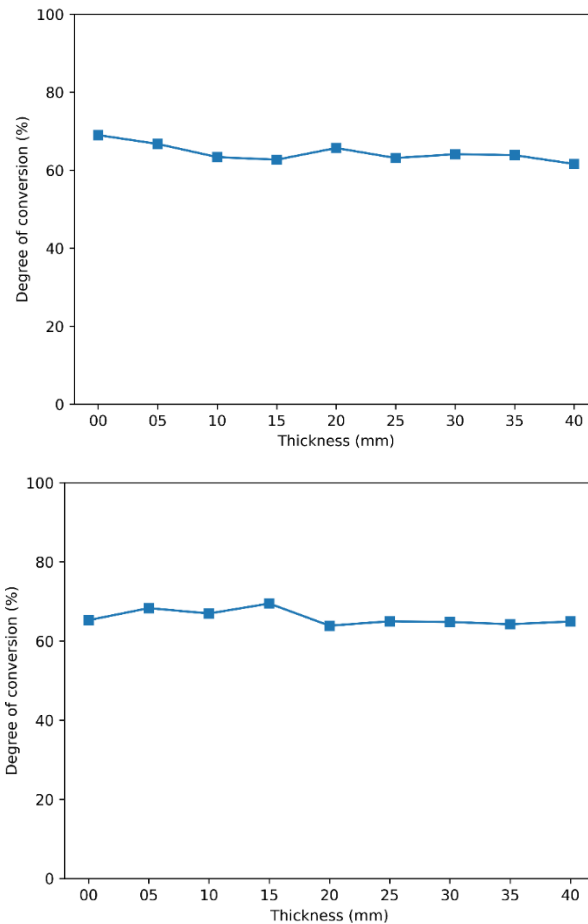


Fig.13.3 Grado di conversione alle diverse profondità. In sequenza: scansione a sinistra, al centro e a destra. Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento.

Il grado di conversione alle diverse profondità, come osservabile in figura 13.3 si mantiene circa costante per tutte e tre le scansioni e si attesta a valori che variano dal 60% al 65%.

Per quanto riguarda il campione 2 della resina Tetric Evo Power Flow, è stata effettuata una scansione centrale (lungo la linea blu in figura 13.1) entro 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione.

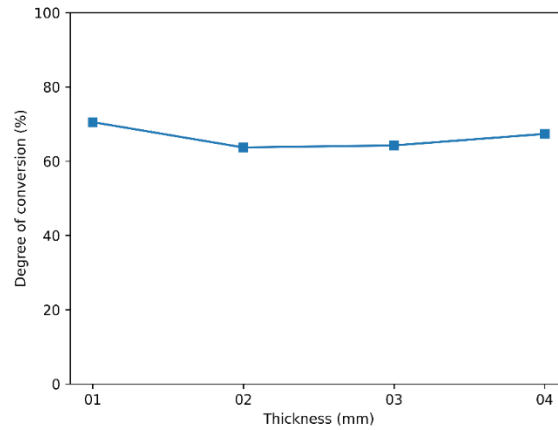


Fig.13.5 Grado di conversione. Campione 2 Tetric Evo Power Fill. Analisi effettuata entro 24 ore dal termine del trattamento.

In figura 13.5 si può osservare il profilo del grado di conversione del materiale a diverse profondità. Si può notare dal grafico come il grado di conversione sia più elevato in superficie (70%) e poi si attesti su percentuali intorno al 65%. Se confrontiamo questa analisi con quella effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento, si osserva che il grado di conversione si sia mantenuto a percentuali nell'intorno del 65 %.

3.2 Cementi

Per quanto riguarda l'analisi sperimentale sui cementi dentali, è stata fornita un'unica tipologia di cemento: G-Cem one.

I campioni sono stati divisi in 3 gruppi principali:

- Gruppo 1 (g1): Cemento applicato in modo autoadesivo.
- Gruppo 2 (g2): Cemento applicato in modo adesivo.
- Gruppo 3 (g3): Cemento applicato seguendo le istruzioni della casa produttrice.

I gruppi sono stati a loro volta divisi in 4 sottogruppi:

- Sottogruppo s1: Si rimuove l'eccesso di cemento con il pennello, si attende un minuto e si foto polimerizza per 20 secondi.
- Sottogruppo s2: Si rimuovono gli eccessi con il pennello e si fa auto polimerizzare il cemento.
- Sottogruppo s3: "Tack cure" del cemento, dove per Tack cure si intende una breve fotopolimerizzazione iniziale (5 secondi per lato) utilizzata per creare uno strato semi gel nel cemento per una più facile pulizia del materiale in eccesso.
- Sottogruppo s4: Si rimuovono gli eccessi con il pennello, si attende un minuto e si fa una fotopolimerizzazione di 60 secondi per lato.

Per quanto riguarda il campione, questo viene indicato in etichetta con la lettera "c".

3.2.1 G-Cem One

TIPOLOGIA CEMENTO	CAMPIONE	ANALISI ENTRO 24 ORE DA TERMINE TRATTAMENTO DI POLIMERIZZAZIONE	ANALISI SUPERATE 24 ORE DA TERMINE TRATTAMENTO DI POLIMERIZZAZIONE
G-CEM ONE NO TACK CURE	1	✓	✓
	4	✗	✓
	5	✓	✓
G-CEM ONE TACK CURE	1	✓	✓
	4	✗	✓
	5	✗	✓

Tab.2 Tabella riassuntiva analisi cementi

In tabella 2 è possibile osservare il cemento oggetto di studio, i campioni analizzati e la tipologia di analisi effettuata.

Tipologia No Tack Cure

Campione 1

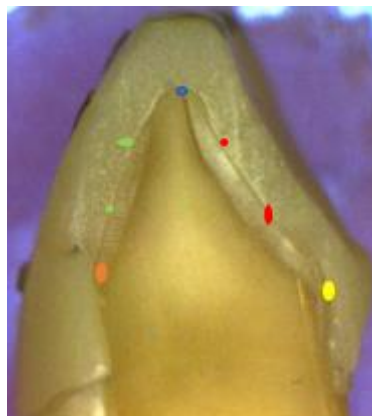


Fig.14.1 Campione 1(No-Tack Cure) G-Cem One.

In figura 14.1 è raffigurato il campione 1 appartenente al sottogruppo "s1" (No Tack Cure). Per questo campione, analizzato entro le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione è stata fatta una scansione a 7 punti. E' stato quindi ricavato un grafico che riporta l'andamento del grado di conversione del cemento nei diversi punti scansionati. In particolare ho indicato con:

- SRS → Superficie di riferimento cervicale (punto blu in foto)
- SRL → Superficie di riferimento parte sinistra (punto arancione in foto)
- SRR → Superficie di riferimento parte destra (punto giallo in foto)
- SSL → Superficie acquisita statisticamente a sinistra (punti verdi in foto)
- SSR → Superficie acquisita statisticamente a destra (punti rossi in foto).

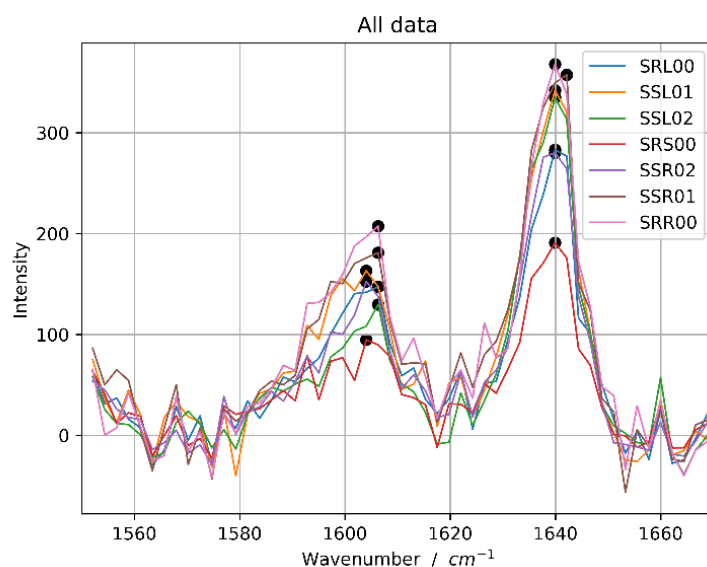


Fig.14.2 Spettri Raman Campione 1 G-Cem One (Trattamento No Tack cure)

In figura 14.2 sono stati riportati gli spettri Raman relativi ai punti scansionati. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C.

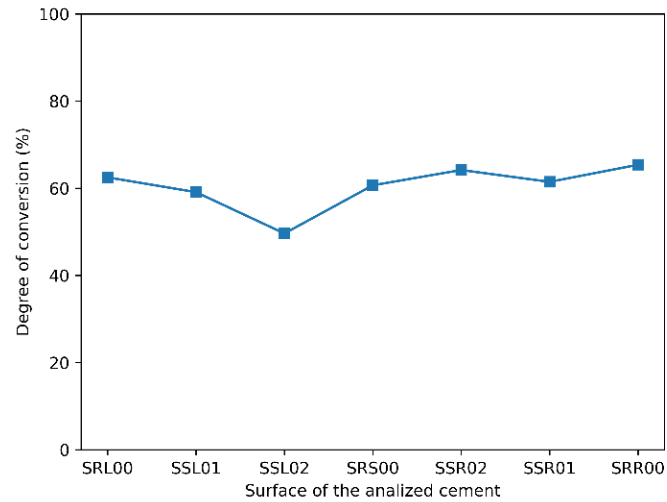


Fig.14.3 Grado di conversione campione 1 nei diversi punti scansionati. Analisi effettuata entro le 24 ore dal termine del trattamento.

In figura 14.3 è riportato il profilo del grado di conversione del cemento per i diversi punti scansionati entro le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione. Si nota dal grafico che il grado di conversione si attesta su percentuali intorno al 60% fatta eccezione per il secondo punto preso statisticamente a sinistra, dove il grado di conversione è intorno al 50%.

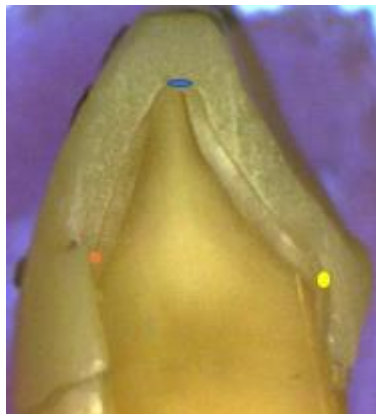


Fig.14.4 Campione 1 G-Cem One (No-Tack Cure). Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento.

Per lo stesso campione è stata effettuata una scansione a tre punti superate le 24 ore dal termine del trattamento di fotopolimerizzazione.

- SRS → Punto di riferimento in cervicale (punto blu in foto)
- SRL → Punto di riferimento parte sinistra (punto arancione in foto)
- SRR → Punto di riferimento parte destra (punto giallo in foto)

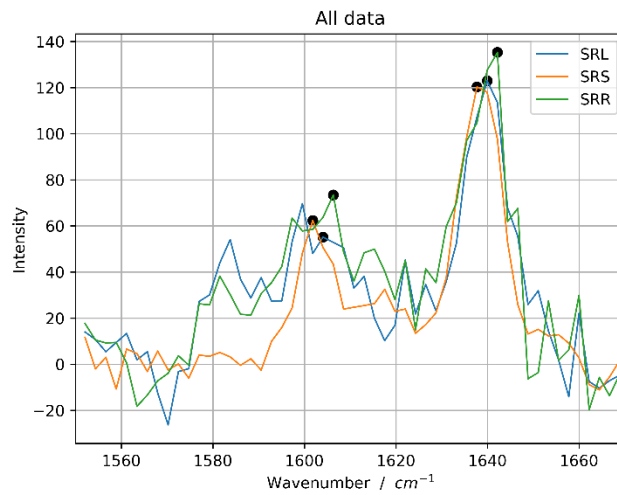


Fig.14.5 Spettri Raman campione 1 G-Cem One (Trattamento No Tack cure)

In figura 14.5 si possono osservare gli spettri Raman relativi ai diversi punti di scansione rappresentati in fig.14.4.

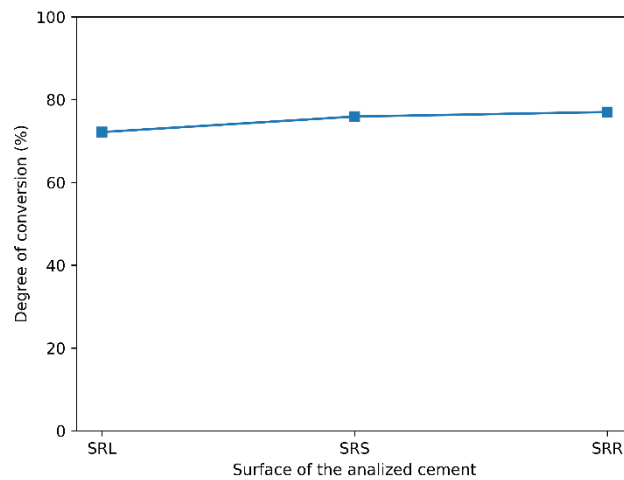


Fig.14.6 Grado di conversione campione 1 (Trattamento No Tack cure). Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento.

In figura 14.6 si può invece osservare il grafico relativo al grado di conversione del cemento per i punti analizzati. Si nota che il grado di conversione sia notevolmente più elevato rispetto a quello osservato nello stesso cemento analizzato entro le 24 ore e si attesta intorno al 75%.

Campione 4

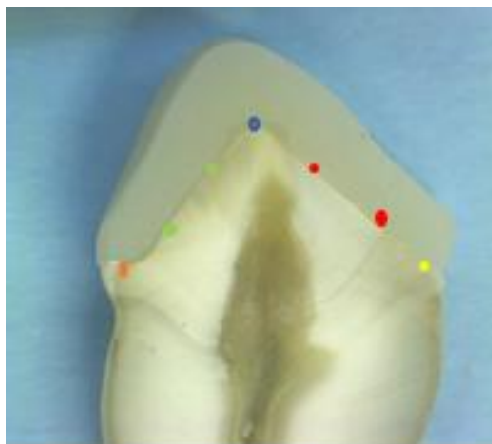


Fig.15.1 Campione 4 cemento G-Cem One (Trattamento No Tack cure)

In figura 15.1 è raffigurato il campione 4 appartenente al sottogruppo "s1". Per questo campione, è stata fatta una scansione a 7 punti come si può vedere in figura. È stato quindi ricavato un grafico che riporta l'andamento del grado di polimerizzazione del cemento nei punti scansionati. In particolare indico con:

- SRS → Punto di riferimento cervicale (punto blu in foto)
- SRL → Punto di riferimento parte sinistra (punto arancione in foto)
- SRR → Punto di riferimento parte destra (punto giallo in foto)
- SSL → Punto acquisita statisticamente a sinistra (punti verdi in foto)
- SSR → Punto acquisita statisticamente a destra (punti rossi in foto).

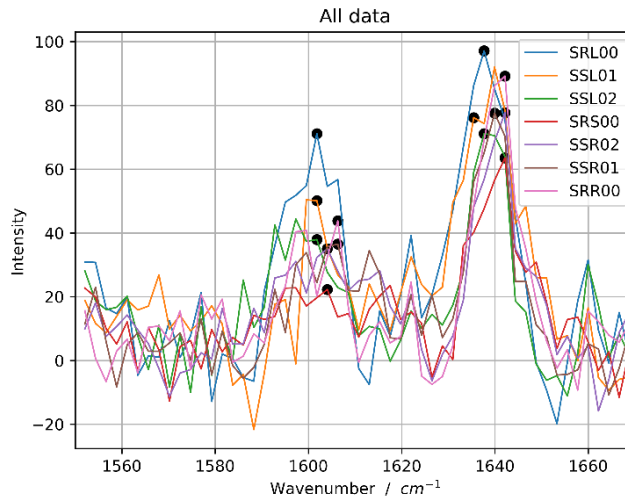


Fig.15.2 Spettri Raman Campione 4 G-Cem One (Trattamento No Tack Cure)

In figura 15.2 sono stati riportati gli spettri Raman relativi ai punti scansionati. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm⁻¹ e quello a 1640 cm⁻¹ relativo allo stretching mode del legame C=C.

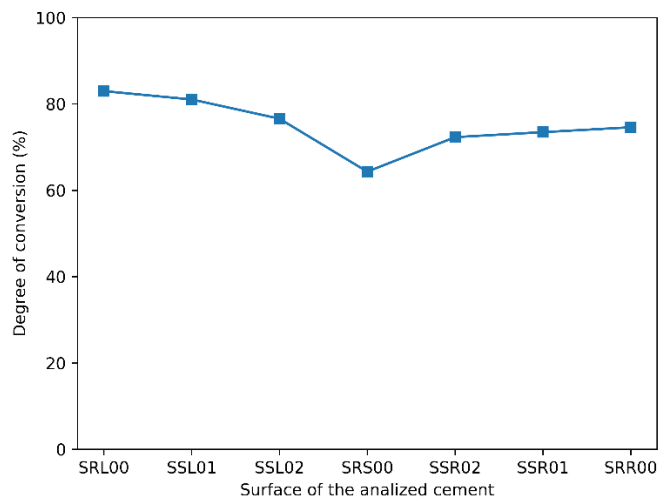


Fig.15.3 Grado di conversione campione 4 Cemento G-Cem One. Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento.

In figura 15.3 è riportato il grafico del grado di conversione del cemento per i diversi punti scansionati. Si nota che il grado di conversione si attesta su percentuali intorno al 75% fatta eccezione per il SRS, per il quale il grado di conversione è intorno al 60 %.

Campione 5

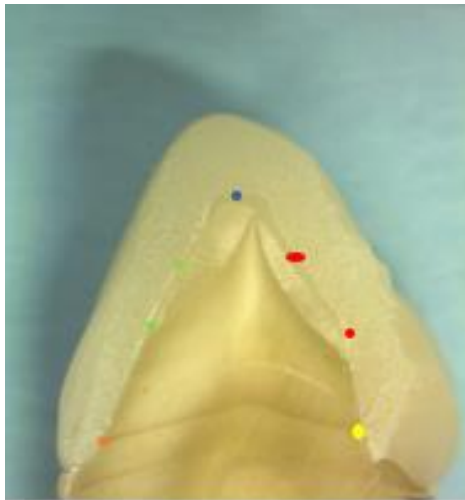


Fig.16.1 Campione 5 G-Cem one (No Tack Cure)

In figura 16.1 è raffigurato il campione 5 del cemento G-Cem One appartenente al sottogruppo “s1”. Per questo campione, analizzato superate le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione è stata effettuata una scansione a 7 punti come si può vedere in figura. È stato quindi ricavato un grafico che riporta il grado di conversione del cemento nei punti scansionati. In particolare, indico con:

- SRS → Punto di riferimento cervicale (punto blu in foto)
- SRL → Punto di riferimento parte sinistra (punto arancione in foto)
- SRR → Punto di riferimento parte destra (punto giallo in foto)
- SSL → Punto statistico a sinistra (punti verdi in foto)
- SSR → Punto statistico a destra (punti rossi in foto).

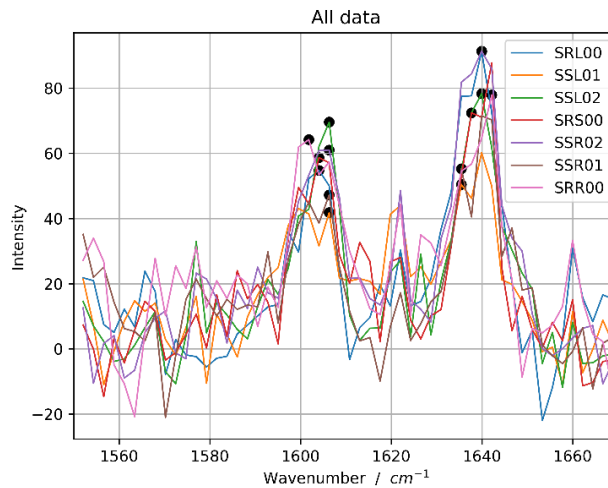


Fig.16.2 Spettri Raman Campione 5 cemento G-Cem One (Trattamento No Tack cure)

In figura 16.2 sono stati riportati gli spettri Raman relativi ai punti scansionati. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C. Si può notare che con le condizioni di analisi utilizzate, gli spettri risultino molto rumorosi.

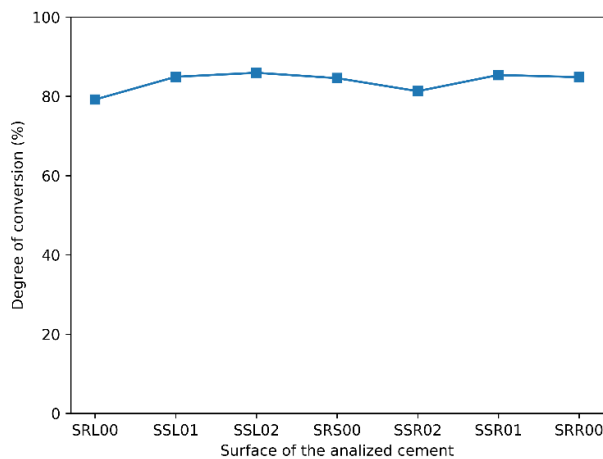


Fig.16.3 Grado di conversione campione 5 G-Cem One (Trattamento No Tack Cure). Analisi effettuata superate le 24 ore da fine trattamento.

In figura 16.3 è riportato il grado di conversione del cemento per i diversi punti scansionati. Si nota che il grado di conversione si attesta su percentuali intorno all'85% per tutti i punti scansionati, fatta eccezione per il punto SRL e per il secondo punto SSR dove il grado di conversione si porta all'80%.

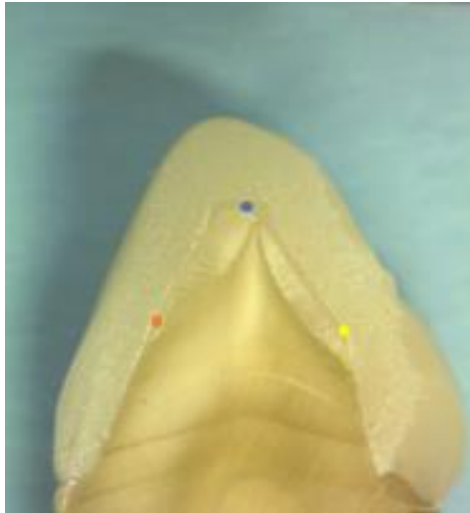


Fig.16.4 Campione 5 cemento G-Cem one (No tack cure).

In figura 16.4 è raffigurato il campione 5 analizzato entro le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione. In questo caso è stata fatta una scansione su tre punti come si può vedere dall'immagine.

- SRS → Punto di riferimento cervicale (punto blu in foto)
- SRL → Punto di riferimento parte sinistra (punto arancione in foto)
- SRR → Punto di riferimento parte destra (punto giallo in foto)

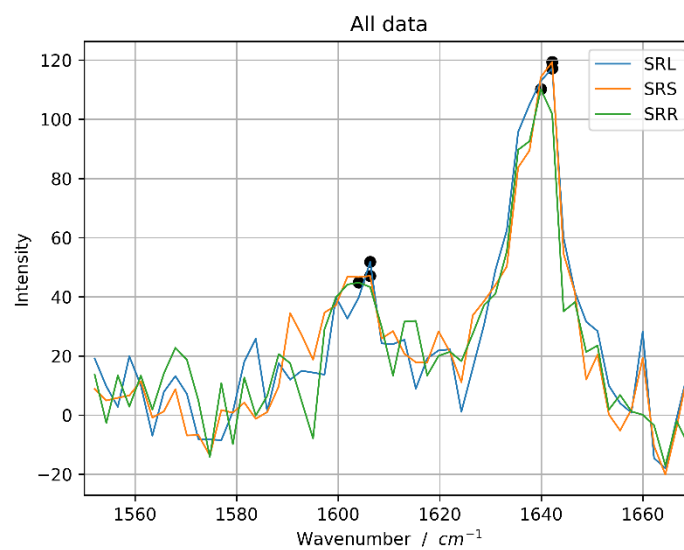
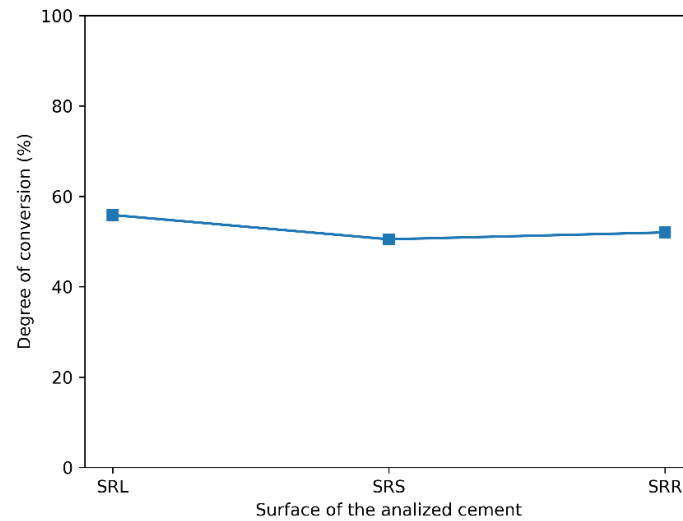


Fig.16.5 Spettro Raman Campione 5 G-Cem One (Trattamento No Tack cure)

In figura 16.5 sono stati riportati gli spettri Raman relativi ai punti scansionati. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C.



*Fig.16.6 Grado di conversione Campione 5 cemento G-Cem One (Trattamento No Tack cure).
Analisi effettuata entro le 24 ore dal termine del trattamento.*

Per quanto riguarda il grado di conversione del cemento, come si può notare dal grafico in figura 16.6, questo si attesta su valori intorno al 58% per tutti e tre i punti analizzati. Se confrontiamo questo grafico con quello ottenuto per lo stesso campione superate le 24 ore, si nota come il grado di conversione è meno elevato.

Tipologia Tack Cure

Campione 1



Fig.17.1 Campione 1 G-Cem One (Trattamento Tack cure).

In figura 17.1 è raffigurato il campione 1 del cemento G-Cem One appartenente al sottogruppo “s3”(trattamento Tack cure) analizzato superate le 24 ore dal termine del trattamento di polimerizzazione. Su questo campione è stata effettuata una scansione in tre punti come si può vedere dall’immagine. Ho indicato con:

- SRS→ Superficie di riferimento cervicale (punto blu in foto)
- SRL→ Superficie di riferimento parte sinistra (punto arancione in foto)
- SRR→ Superficie di riferimento parte destra (punto giallo in foto)

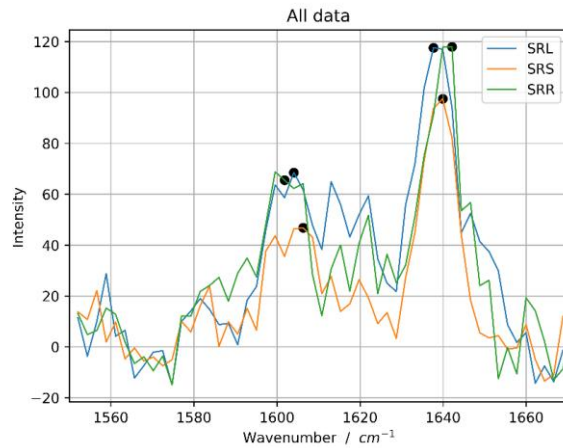


Fig.17.2 Spettri Raman Campione 1 G-Cem one (TrattamentoTack cure)

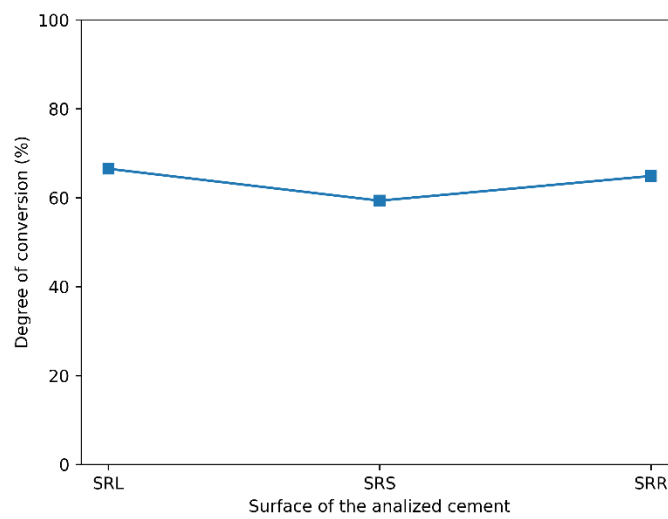


Fig.17.3 Profilo grado di conversione campione 1 superate le 24 ore dal termine del trattamento

Per quanto riguarda il grado di conversione del cemento, come si può notare dal grafico in figura 17.3, questo si attesta intorno al 65% per i punti a destra e a sinistra e su una percentuale leggermente inferiore (60%) sul punto in alto. Anche per questo campione è stata eseguita una analisi su 3 punti entro le 24 ore dal termine del trattamento.

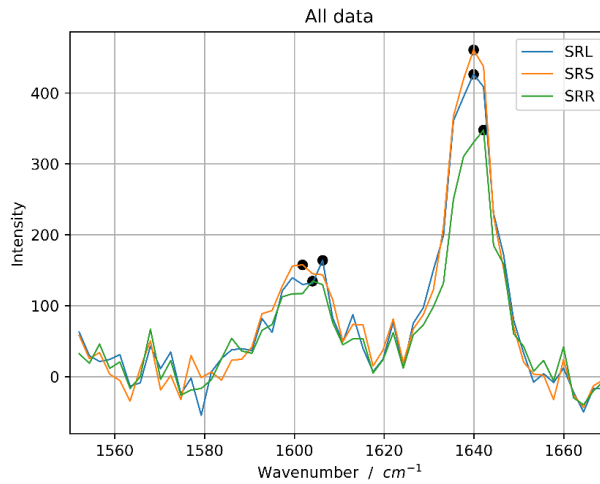


Fig.17.5 Spettri Raman Campione 1 (Trattamento Tack cure).

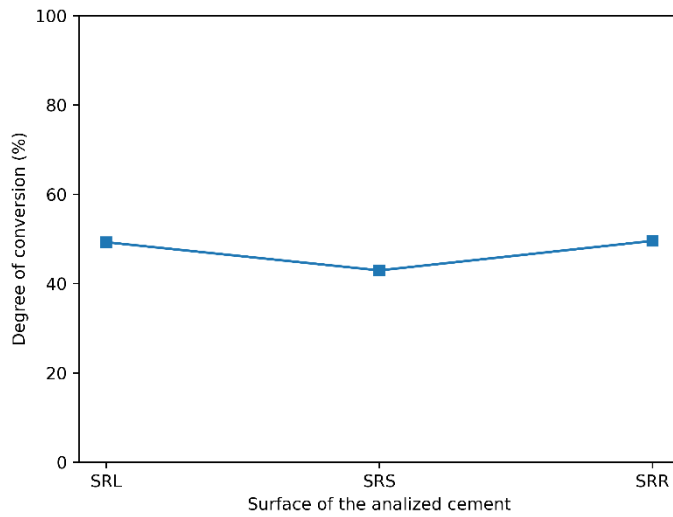


Fig.17.6 Grado di conversione. Campione 1 (Trattamento Tack cure). Analisi effettuata entro le 24 ore dal termine del trattamento.

Dal grafico in figura 17.6 si osserva come il grado di conversione del cemento si attesti su percentuali inferiori rispetto all'analisi effettuata superate le 24 ore. La percentuale è infatti scesa intorno al 50% nei punti a sinistra e a destra e al 45 % per il punto cervicale.

Campione 4

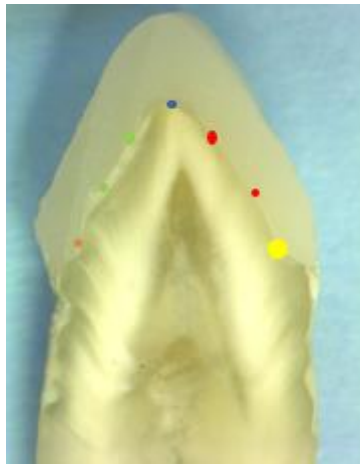


Fig.18.1 Campione 4 Cemento G-Cem One (Trattamento Tack cure)

In figura 18.1 è raffigurato il campione 4 di cemento G-Cem one appartenente al sottogruppo "s4" (trattamento Tack cure). Per questo campione, analizzato superate le 24 ore dal termine del trattamento è stata effettuata una scansione su 7 punti come si può osservare in figura. È stato quindi ricavato un grafico che riporta il grado di conversione nei punti scansionati. Indico con:

- SRS → Superficie di riferimento cervicale (punto blu in foto)
- SRL → Superficie di riferimento parte sinistra (punto arancione in foto)
- SRR → Superficie di riferimento parte destra (punto giallo in foto)
- SSL → Superficie acquisita statisticamente a sinistra (punti verdi in foto)
- SSR → Superficie acquisita statisticamente a destra (punti rossi in foto).

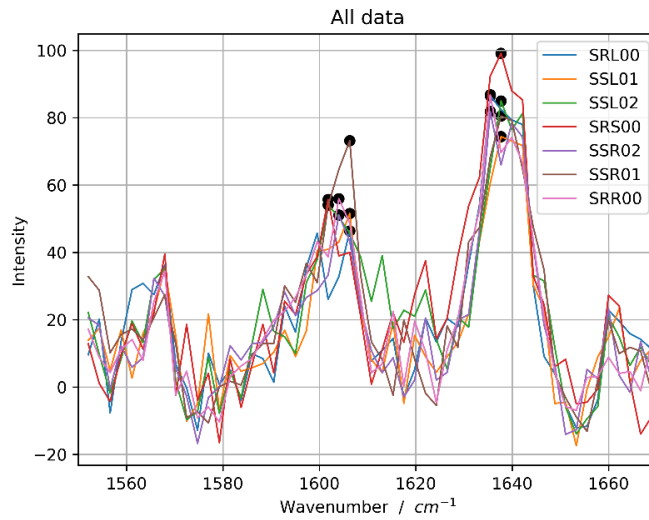


Fig.18.2 Spettro Raman campione 4 (Tack cure).

In figura 18.2 si possono osservare gli spettri Raman caratteristici nei punti di acquisizione selezionati in figura 18.1.

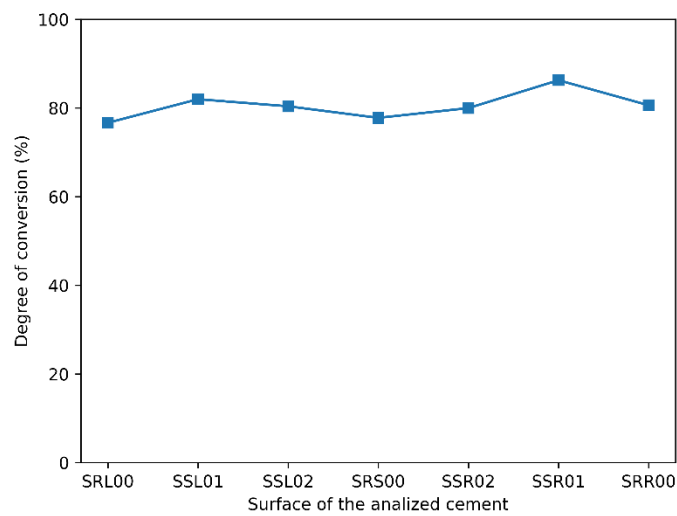


Fig.18.3 Profilo grado di conversione Campione 4 (Tack cure). Analisi effettuata superate le 24 ore dal termine del trattamento.

Si nota dalla figura 18.3 come il grado di conversione si attesti su percentuali intorno all'80% per tutti i punti scansionati, fatta eccezione per il primo punto SSR dove il grado di conversione si porta all'85%.

Campione 5

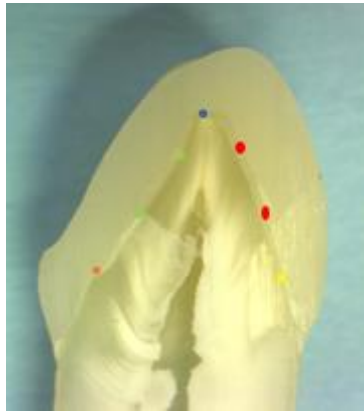


Fig.19.1 Campione 5 cemento G-Cem one (Tack Cure)

In figura 19.1 è raffigurato il campione 5 appartenente al sottogruppo “s3” . Per questo campione, analizzato superate le 24 ore dal termine del trattamento è stata effettuata una scansione a 7 punti come si può osservare in figura. E' stato quindi ricavato un grafico che riporta il grado di conversione del cemento nei punti scansionati. Ho indicato con:

- SRS→ Superficie di riferimento cervicale (punto blu in foto)
- SRL→ Superficie di riferimento parte sinistra (punto arancione in foto)
- SRR→ Superficie di riferimento parte destra (punto giallo in foto)
- SSL→ Superficie acquisita statisticamente a sinistra (punti verdi in foto)
- SSR→ Superficie acquisita statisticamente a destra (punti rossi in foto).

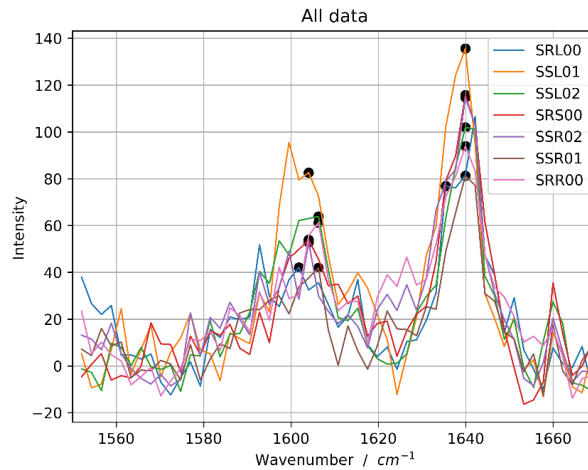


Fig.19.2 Spettri Raman Campione 5 cemento G-Cem One (Trattamento Tack cure)

In figura 19.2 sono stati riportati gli spettri Raman relativi ai punti scansionati. Per tutti gli spettri caratteristici è possibile osservare il picco del legame C=C aromatico a 1610 cm^{-1} e quello a 1640 cm^{-1} relativo allo stretching mode del legame C=C.

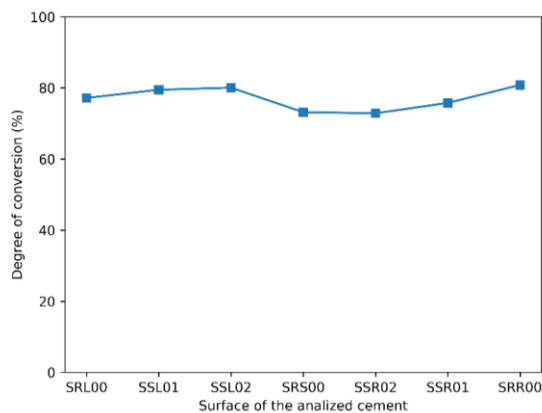


Fig.19.3 Grado di conversione Campione 5 (Trattamento Tack cure) cemento G-Cem One superate le 24 ore dal termine del trattamento.

In figura 19.3 è riportato il profilo seguito dal grado di conversione del campione 5 (Tack cure) per i diversi punti scansionati. Si nota che il grado di conversione si attesta come per il campione 4 su percentuali intorno all'80% per tutti i punti scansionati. Fanno eccezione il punto SRS e il punto SRR che presentano un grado di conversione intorno al 75

4 DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

I compositi resinosi sono attualmente sempre più utilizzati come materiali da restauro essendo in grado di garantire, se correttamente impiegati, eccellenti prestazioni a lungo termine sia per quanto riguarda i denti anteriori che per quelli posteriori.

La grande importanza che le resine e i cementi dentari rivestono nelle cure odontoiatriche hanno indotto ad approfondire la ricerca e le conoscenze di questo argomento.

L'ottimizzazione dei protocolli di polimerizzazione risulta fondamentale per ottenere buone proprietà meccaniche di materiali compositi micro-riempiti e nano-riempiti per l'odontoiatria restaurativa, garantendo un sufficiente grado di conversione (DC) dei monomeri ed evitando la contrazione volumetrica del materiale, che potrebbe risultare in uno stress da contrazione all'interfaccia adesiva con la parete del dente.

Allo scopo si è voluto indagare su un nuovo tipo di materiali di nuova generazione denominati "Bulk-fill". Nell'ampia varietà di prodotti commerciali, questi compositi assumono particolare rilevanza in ragione della migliore profondità di polimerizzazione, che li rende adatti al posizionamento in strati di profondità fino a 4 mm.

Dalle analisi effettuate in letteratura è stato determinato il DC di compositi solidi e fluidi Bulk-fill e si è indagato sulle sue variazioni in superficie e a quattro valori di profondità clinicamente rilevanti, usando compositi convenzionali come controllo. Il grado di conversione è stato determinato utilizzando la trasformata di Fourier-Raman (FT-Raman) immediatamente dopo la polimerizzazione e per tempi maggiori alle 24 ore dal termine del trattamento. Partendo dalle seguenti ipotesi:

1. Le analisi effettuate entro le 24 ore e quelle oltre le 24 ore non presentano alcuna differenza sul grado di conversione.

2. Il grado di conversione a diverse profondità per un dato materiale non presenta differenze significative.
3. Confrontando i valori di grado di conversione tra i vari materiali a una data profondità, questi non cambiano.

Le analisi in letteratura hanno respinto la prima e la terza ipotesi. La prima poiché c'è un sostanziale aumento post-trattamento nei valori di grado di conversione sulla superficie dei campioni analizzati (0 mm). Infatti la polimerizzazione risulta più pronunciata nei campioni che presentavano inizialmente un più basso grado di conversione.

La terza perché, dal confronto fra i valori di grado di conversione alla stessa profondità, l'analisi statistica ha rilevato differenze significative tra alcuni dei materiali analizzati. In generale, una maggiore eterogeneità statistica è stata osservata a profondità maggiori, comprese fra i 3 mm e i 4 mm. Poiché il DC di un materiale composito dipende da molteplici fattori intrinseci, ci si aspetta di trovare differenze fra i vari materiali, che si accentuano a profondità maggiori a causa della differente attenuazione della luce e efficienza del sistema di foto iniziatori presenti nei vari compositi Bulk-fill.

Per quanto riguarda la seconda ipotesi, questa non è stata del tutto respinta, infatti, per la maggior parte dei compositi analizzati, i valori in superficie e quelli a 4 mm si discostano del 10%, il che può essere considerato clinicamente accettabile.

Non tutti i risultati ottenuti sulle resine composite (3M Filtek BulkFill, Venus Pearl, Tetric Evo Power Flow, Tetric Evo Power Fill) analizzate in laboratorio confermano le indagini condotte in letteratura.

Le resine 3M Filtek e Venus Pearl respingono la prima ipotesi, così come in letteratura, presentando un grado di conversione alle diverse profondità significativamente maggiore dopo le 24 ore dal termine del trattamento.

Questo comportamento non è stato invece riscontrato per le resine Tetric Evo Power Flow e Tetric Evo Power Fill, le quali presentano DC alle diverse profondità

elevato già in partenza (intorno al 60%) e che si mantiene pressoché costante prima e dopo le 24 ore, confermando la prima ipotesi.

Da un punto di vista clinico, un valore di DC post-polimerizzazione piuttosto elevato implica il fatto che tali materiali non sviluppino le loro proprietà meccaniche a seguito della polimerizzazione.

Relativamente alla seconda ipotesi, così come in letteratura, le resine analizzate non hanno presentato differenze sostanziali di grado di conversione alle diverse profondità.

Viene respinta anche la terza ipotesi, poiché tutti i materiali osservati hanno evidenziato gradi di conversione differenti se osservati alla stessa profondità. Per la resina 3M filtek il grado di conversione si attesta su percentuali nell'intorno del 65 % alle diverse profondità, inferiori rispetto al 70% ottenuto per la resina Venus ma superiori al 60% delle resine Tetric Evo Fill e Tetric Evo Flow.

L'indagine condotta sui campioni messi a disposizione si è estesa al confronto fra gli spettri Raman di resina non polimerizzata e polimerizzata, evidenziando comportamenti differenti fra i diversi materiali.

Osservando gli spettri Raman caratteristici delle resine, si nota un comportamento simile per le resine 3M Filtek e la Tetric Evo Power Fill, per le quali emerge una inversione dell'altezza dei picchi a 1610 cm^{-1} e a 1640 cm^{-1} . Lo stesso comportamento non è invece riscontrabile per le resine Venus Pearl e Tetric Evo Power Flow. Inoltre, osservando lo spettro Raman della resina polimerizzata, il picco a 1610 cm^{-1} si trova a una intensità superiore rispetto a quello a 1640 cm^{-1} , fa eccezione la resina Venus Pearl.

I risultati ottenuti effettuando una scansione per punti sul cemento G-Cem One dimostrano comportamenti simili nei cementi appartenenti al sottogruppo "s1" (NO Tack cure) e al sottogruppo "s3" (Tack cure).

Entrambe le tipologie analizzate sono in disaccordo con la prima ipotesi, infatti i risultati ottenuti dalle analisi dimostrano che c'è una differenza significativa nel grado di conversione prima e dopo le 24 ore dalla fine del trattamento di polimerizzazione.

Per quanto riguarda la seconda e la terza ipotesi, non essendo stata svolta una analisi in profondità ci si è basati esclusivamente sui punti di scansione osservati e si è dimostrato che non sono presenti differenze significative tra i vari punti del cemento sottoposto allo stesso trattamento.

I risultati ottenuti a seguito dei due distinti trattamenti a cui il cemento è stato sottoposto hanno dimostrato che per quanto riguarda la terza ipotesi, questa non è stata del tutto respinta, tuttavia, anche in questo caso le differenze non sono sostanziali perché i valori del grado di conversione si attestano su percentuali che oscillano fra il 65% e il 70%.

Da queste considerazioni si può quindi dedurre che tutti i materiali Bulk-fill testati presentano un grado di conversione superiore al 55%, candidandosi pertanto efficacemente per la sperimentazione clinica. Tutti i campioni di resina composita analizzati presentano gradi di conversione accettabili fino ai 4 mm di profondità e non presentano particolari differenze fra i valori di grado di conversione calcolati in superficie e quelli calcolati a 4 mm di profondità. Esiste una differenza tra i valori di DC a trattamento di polimerizzazione ultimato prima e dopo le 24 ore dal termine del trattamento e risultano differenti i valori di DC tra i vari materiali a una data profondità.

5 BIBLIOGRAFIA

1. Par M., Gamulin O., Marovic D., Klaric E., Tarle Z., (2015), *Raman Spectroscopic Assessment of Degree of Conversion of Bulk-Fill Resin Composites-Changes at 24 hours post cure*, Operative Dentistry, 40-3, E92-E101
2. Tritala K. Vaidyanathana, Jayalakshmi Vaidyanathana, Pambadikandathil Philipose Lizymolb, Saraswathy Ariyab,Kalliyana Venketeswaran Krishnanba,(2016), *Study of visible light activated polymerization in BisGMA-TEGDMA monomers with Type 1 and Type 2 photoinitiators using Raman spectroscopy*, Department of Restorative Dentistry
3. C. Pianelli, J. Devaux, S. Bebelman, G. Leloup, *The Micro-Raman Spectroscopy, a Useful Tool to Determine the Degree of Conversion of Light-Activated Composite Resins*,(1999),Universite catholique de Lovain,48,675-681
4. Braga RR, Mitra SB. *Materials for Adhesion and Luting*. In: Sakaguchi R, Ferracane J, Powers J, editors. *Craig's Restorative Dental Materials*. 14 ed. St. Louis, Missouri: ELSEVIER;2019. p. 280-94.
5. Lawson NC, Jurado CA, Huang CT, Morris GP, Burgess JO, Liu PR, et al. *Effect of Surface Treatment and Cement on Fracture Load of Traditional Zirconia (3Y), Translucent Zirconia (5Y), and Lithium Disilicate Crowns*. *J Prosthodont*. 2019;28(6):659-65.
6. Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, et al.,*Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives*. *Biomaterials*. 2007;28(26):3757-85.
7. Cornelio RB, Wikant A, Mjosund H, Kopperud HM, Haasum J, Gedde UW, et al. *The influence of bis-EMA vs bis GMA on the degree of conversion and water susceptibility of experimental composite materials*. *Acta Odontol Scand*. 2014;72(6):440-7.
8. Eveline Putzeys a, Siemon De Nys a, Stevan M. Cokic a,Radu Corneliu Ducab, Jeroen Vanoirbeekb, Lode Godderis b,Bart Van Meerbeek a, Kirsten L. Van Landuyt, *Long-term elution of monomers from resin-based dental composites*, *dental materials*35 (2019) 477-85
9. Atai M, Watts DC, Atai Z. *Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems*. *Biomaterials*. 2005;26(24):5015-20.

10. Barbon FJ, Moraes RR, Isolan CP, Spazzin AO, Boscato N. *Influence of inorganic filler content of resin luting agents and use of adhesive on the performance of bonded ceramic.* J Prosthet Dent. 2019;122(6):566.e1-.e11.
11. Randolph LD, Palin WM, Leloup G, Leprince JG. *Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties.* Dent Mater.2016;32(12):1586-99.
12. Novais VR, Raposo LH, Miranda RR, Lopes CC, Simamoto PCJ, Soares CJ. *Degree of conversion and bond strength of resin-cements to feldspathic ceramic using different curing modes.* J Appl Oral Sci. 2017;25(1):61-8.
13. Miotti LL, Follak AC, Montagner AF, Pozzobon RT, da Silveira BL, Susin AH. *Is Conventional Resin Cement Adhesive Performance to Dentin Better Than Self-adhesive? A Systematic Review and Meta-Analysis of Laboratory Studies.* Oper Dent. 2020;45(5):484-95.
14. Giannini M, Carvalho RM, Martins LR, Dias CT, Pashley DH. *The influence of tubule density and area of solid dentin on bond strength of two adhesive systems to dentin.* J Adhes Dent. 2001;3(4):315-24.
15. Cook WD, Standish PH. *Cure of resin-based restorative materials, II: white light polymerized resins.* Aust Dent J 1983;28:307–311.
16. 2. Ruyter IE, Oysaed H. *Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials.* Acta Odontol Scand 1982;40:179 –192.
17. Asmussen E. *Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers.* Scand J Dent Res 1982;90:490–496.
18. 4. Caughman WF, Caughman GB, Shiflett RA, Rueggeberg FA, Schuster GS. *Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites.* Biomater 1991;12:737–740.
19. Skeeters TM, Timmons JH, Mitchell RJ. *Curing depth of visible light-cured composite resin.* J Dent Res 1983;62:219.
20. Backer D, Dermaut L, Bruynooghe W. *The depth of polymerization of visible light-cured composite resins.* Quintessence Int1985;10:693–701.
21. Newman SM, Murray GA. *Visible lights and visible light activated composite resins.* J Prosthet Dent 1983;50:31–35.

22. Chung K, Greener EH. Degree of conversion of seven visible light-cured posterior composites. *J Oral Rehabil* 1988;15:555– 560.
23. Rueggeberg A, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater* 1990;6:241–249
24. Loudon JD, Roberts TA. Cure profiles of light-cured dental composites by Raman spectroscopy. *J Ram Spec* 1983;14:365–366.
25. Roberts TA, Shaw DJ. Cure profiles of photoinitiated microfill composites by laser Raman spectroscopy. *J Dent Res* 1984;63:293.
26. Leung RL, Kahn RL, Fan PL. Comparison of depth of polymerization evaluation methods for photo-activated composite. *J Dent Res* 1984;63:292.
27. Dewald JP, Ferracane JL. A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light-activated composites. *J Dent Res* 1987;66:727–730.
28. Hiraishi N, Yiu CK, King NM, Tay FR. Effect of pulpal pressure on the microtensile bond strength of luting resin cements to human dentin. *Dent Mater*. 2009;25(1):58-66.
29. F. F. Demarco, M. B. Corrêa, M. S. Cenci, R. R. Moraes, and N. J. Opdam, "Longevity of posterior composite restorations: not only a matter of materials," *Dental materials*, vol. 28, no. 1, pp. 87–101, 2012.
30. N. Alvanforoush, J. Palamara, R. Wong, and M. F. Burrow, "Comparison between published clinical success of direct resin composite restorations in vital posterior teeth in 1995–2005 and 2006–2016 periods," *Australian dental journal*, vol. 62, no. 2, pp. 132–145, 2017.
31. N. Scotti, A. Comba, M. Cadenaro, L. Fontanive, L. Breschi, C. Monaco, and R. Scotti, "Effect of lithium disilicate veneers of different thickness on the degree of conversion and microhardness of a light-curing and a dual-curing cement.," *The International journal of prosthodontics*, vol. 29, no. 4, pp. 384–388, 2016.
32. N. Scotti, A. Venturello, G. Migliaretti, F. Pera, D. Pasqualini, F. Geobaldo, and E. Berutti, "New-generation curing units and short irradiation time: the degree of conversion of microhybrid composite resin.," *Quintessence International*, vol. 42, no. 8, 2011.

33. R. B. W. Lima, C. C. M. Troconis, M. B. P. Moreno, F. Murillo-Gómez, and M. F. De Goes, "Depth of cure of bulk fill resin composites: A systematic review," *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, vol. 30, no. 6, pp. 492–501, 2018.
34. 3M-italia, Visitato il 22/02/2022, <https://www.3mitalia.it/>
35. Kulzer-Dental, Visitato il 22/02/2022, <https://www.kulzer-dental.it/>
36. Ivoclar, Visitato il 22/02/2022, <https://www.ivoclar.com/>
37. Europe.gc, Visitato il 22/02/2022, <https://europe.gc.dental/>
38. A. Comba, N. Scotti, T. Maravić, A. Mazzoni, M. Carossa, L. Breschi, and M. Cadenaro, "Vickers hardness and shrinkage stress evaluation of low and high viscosity bulk-fill resin composite," *Polymers*, vol. 12, no. 7, p. 1477, 2020.
39. E. Wentrup-Byrne, C. A. Armstrong, R. S. Armstrong, and B. M. Collins, "Fourier transform raman microscopic mapping of the molecular components in a human tooth," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 28, no. 2-3, pp. 151–158, 1997.
40. M. Soh, A. U. Yap, T. Yu, and Z. Shen, "Analysis of the degree of conversion of led and halogen lights using micro-raman spectroscopy," *OPERATIVE DENTISTRY-UNIVERSITY OF WASHINGTON-*, vol. 29, pp. 571–577, 2004.
41. C. Pianelli, J. Devaux, S. Bebelman, and G. Leloup, "The micro-raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of lightactivated composite resins," *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 48, no. 5, pp. 675–681, 1999.
42. C. O. Navarra, M. Cadenaro, B. Codan, A. Mazzoni, V. Sergio, E. De Stefano Dorigo, and L. Breschi, "Degree of conversion and interfacial nanoleakage expression of three one-step self-etch adhesives," *European Journal of Oral Sciences*, vol. 117, no. 4, pp. 463–469, 2009.

43. Shin WS, Li XF, Schwartz B, Wunder SL, Baran GR(1993) *Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy* Dental Materials 9(5) 317-324.
44. Edina Lempel , Zsuzsanna Czibulya ,Sándor Kunsági-Máté , József Szalma , Balázs Sümegi ,Katalin Böddi, *Quantification of Conversion Degree and Monomer Elution from Dental Composite Using HPLC and Micro-Raman Spectroscopy, Chromatographia (2014) 77:1137–1144*